THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Marc SIMON

SUJET : *α-alcoxyaldéhydes et α-alcoxycétones isomères, β-alcoxyènamines dérivées.*

présentée et soutenue le 5 Juin 1971

MM. P. DUHAMEL. Professeur — Président.

C. CAULLET. Professeur — Examinateurs

E. MARECHAL. Maître de Conférences — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0020

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Marc SIMON

SUJET : *α-alcoxyaldéhydes et α-alcoxycétones isomères, β-alcoxyènamines dérivées.*

présentée et soutenue le 5 Juin 1971

MM. P. DUHAMEL. Professeur — Président.

C. CAULLET. Professeur — Examinateurs

E. MARECHAL. Maître de Conférences — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents

et à ma Femme

J'exprime à Monsieur DUHAMEL, professeur à la FACULTE des SCIENCES de ROUEN, toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour m'avoir guidé dans la réalisation de ce travail.

Que Madame DUHAMEL, chargée de recherches au C.N.R.S., veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'elle m'a apportée et les conseils qu'elle m'a donnés.

Je remercie Monsieur CAULLET, Professeur et Directeur de l'I.U.T. de ROUEN, et Monsieur MARECHAL, Maître de Conférences, qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur PASTOUR, recteur de l'Académie de NANCY, ancien Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen et à Monsieur DARRIGO actuel Directeur qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires.

Je remercie tous mes camarades pour l'ambiance chaleureuse de travail qu'ils ont contribuée à créer.

Mes remerciements vont aussi à Madame SALAUN pour les spectres de résonance magnétique nucléaire, à D. SEMARD pour les diapositives illustrant la soutenance orale, à Madame HEBERT et à Monsieur HERNANDEZ et ses collaborateurs pour la présentation de ce travail.

S O M M A I R E

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION 1

1er CHAPITRE : α-ALCOXYALDEHYDES et α-ALCOXYCETONES

I - SYNTHESE DES α-ALCOXYALDEHYDES - STRUCTURE 3

1) Aldéhydes α-chlorés 3
2) α-hydroxyacétals 3
3) Synthèse des α-alcoxyacétals 4
4) Acidolyse des acétals : synthèse des α-alcoxyaldéhydes ... 8
5) Propriétés physiques des α-alcoxyaldéhydes..... 9

II - SYNTHESE DES α-ALCOXYCETONES 12

1) Méthodes 12
2) Propriétés physiques - Structure..... 13

III - ETUDE DE L'ISOMERISATION DES α-ALCOXYALDEHYDES EN α-ALCOXYCETONES 16

1) Historique 16
2) Travaux réalisés 16
Transposition - Cinétique - Mécanisme.

2ème CHAPITRE : β-ALCOXYENAMINES

I - SYNTHESE ET PROPRIETES DES DERIVES AMINES DES α-ALCOXYALDEHYDES et CETONES 21

A - Enamines des α-alcoxyaldéhydes 21

1) Synthèse 21
2) Ozonolyse - Hydrolyse 22
3) Echanges d'amines - Réactivité de l'amine 23

B - Enamines des α-alcoxycétones 25
1) Synthèse 26
2) Ozonolyse - Hydrolyse 27
3) Echanges d'amines 29

II - ETUDE PHYSIQUE DES ENAMINES DERIVEES DES α-ALCOXYALDEHYDES 30

A - Infra-rouge 30

B - Résonance magnétique nucléaire 32

1) Isomérie cis - trans 32
a) Déplacement du signal vinylique 32
b) Déplacement des protons en α de l'azote 34
c) Attribution proposée 35
2) Echange de protons par deutériation 35
3) Influence de la température et du solvant 38

III - ETUDE PHYSIQUE DES ENAMINES DERIVEES DES α-ALCOXYCETONES 42

A - Infra-rouge 42

B - Résonance magnétique nucléaire 43

1) Résultat 43
2) Détermination de la structure 45
a) Déplacement du signal vinylique 45
b) Déplacement des protons en α de l'azote 46
c) Attribution proposée : considérations stériques .. 49
3) Influence de la température et du solvant 50
a) Solvant 50
b) Deutériation 54
c) Température 55

CONCLUSION

TABLEAUX de RESULTATS

n°			p
I	α-hydroxyacétals	R.M.N.	5
II	α-alcoxyacétals	R.M.N.	7
III	α-alcoxyaldéhydes	(OR" = OCH_3) R.M.N.	10
IV	α-alcoxyaldéhydes	(OR" = OC_2H_5) R.M.N.	11
V	α-alcoxycétones	(OR" = OCH_3) R.M.N.	14
VI	α-alcoxycétones	(OR" = OC_2H_5) R.M.N.	15
VII	β-alcoxyénamines	(dérivées d'aldéhydes ; OR" = OCH_3)	36
IX	β-alcoxyénamines	(dérivées d'aldéhydes ; OR" = OC_2H_5)	37
XIII - XIV	β-alcoxyénamines	(dérivées d'aldéhydes ; solvants divers)	40 - 41
XV - XVI	β-alcoxyénamines	(dérivées de cétones : tautomères A et B ; $CDCl_3$)	47 - 48
XVII - XVIII	β-alcoxyénamines	(dérivées de cétones : tautomères A et B ; solvants divers)	51 - 52
X	α-hydroxyacétals		60
XI	α-alcoxyaldéhydes		66
XII	α-alcoxycétones		69
VIII	α-alcoxyacétals		63
IXX - XX	β-alcoxyénamines	(dérivées d'aldéhydes)	84 - 85
XXI	β-alcoxyénamines	(dérivées de cétones	93

GRAPHIQUES

Isomérisation des α-alcoxyaldéhydes en α-alcoxycétones : cinétiques

Feuilles intercalaires - p.17-18

PARTIE THEORIQUE

P R E A M B U L E

Les spectres I.R. ont été obtenus sur un spectromètre Perkin Elmer 237.

Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur appareil VARIAN A 60 avec repère interne tétraméthylsilane et sur Perkin Elmer R 12.

La chromatographie en phase gazeuse a été faite sur appareils Aerographe 700 et 705 et Girdel E 75 avec colonnes au silicone SE 30 30 % sur Chrom W de 150 à 220°C pour la température de colonne.

Les sigles R.M.N., I.R., C.P.G. ont été utilisés respectivement pour : résonance magnétique nucléaire, spectrographie infra-rouge et chromatographie en phase gazeuse.

En R.M.N. on a employé les abréviations suivantes :

t : triplet d : doublet q : quadruplet
m : massif

Les solvants sont le deutérochloroforme, le tétrachlorure de carbone, le benzène deutéré et exceptionnellement le méthanol tétra-deutéré.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm = δ et les couplages J en Hertz ($\delta_{varian} = -\delta$)

En I.R. les bandes d'absorption sont repérées en cm^{-1} et les notations p pour bande fine et m pour massif sont utilisées.

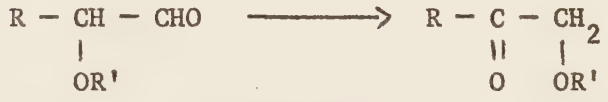
Les spectres sont enregistrés en film sauf indication contraire (dans $CHCl_3$)

Les ozonolyses ont été faites avec appareil Ozonair.

I N T R O D U C T I O N

L'étude des α-aminoaldéhydes et de leurs dérivés a été menée et se poursuit actuellement par l'équipe de P. et L. DUHAMEL.

Des travaux effectués par KIRRMANN et JOSCHECK (1) ont montré que les α-alcoxyaldéhydes se transposaient dans certaines conditions en α-alcoxycétones.



De là naquit l'idée d'amorcer une étude analogue à celle des α-amino-aldéhydes, pour les α-alcoxyaldéhydes.

T R A V A U X R E A L I S E S

Nous avons augmenté le nombre des aldéhydes α-alcoxylés connus en réalisant leur synthèse par acidolyse des acétals correspondants.

Pour ce faire, il nous a fallu préparer quelques α-hydroxy-acétals et α-alcoxyacétals nouveaux.

Une étude cinétique de la transposition a été conduite.

Enfin nous avons synthétisé quelques ènes amines-1, alcoxys 2 et ènes amines-2, alcoxys 1, précisé leur structure et étudié quelques propriétés.

PREMIER CHAPITRE

α-ALCOXYALDEHYDES et α-ALCOXYCETONES

I - SYNTHESE DES α-ALCOXYALDEHYDES - STRUCTURE

Des α-alcoxyaldéhydes ont été synthétisés pour la première fois par A. KIRRMANN et H.I. JOSCHECK en 1963 (3). Quatre étapes sont à envisager à partir de l'aldéhyde :

- chloration en α de l'aldéhyde
- formation de l'α-hydroxyacétal
- formation de l'α-alcoxyacétal
- acidolyse ménagée de cet acétal en vue de l'obtention d'un α-alcoxyaldéhyde.

Nous avons étendu la synthèse de KIRRMANN et JOSCHECK effectuée pour deux aldéhydes à une série de 6 aldéhydes α-méthoxylés et α-éthoxylés.

1) Aldéhydes α-chlorés

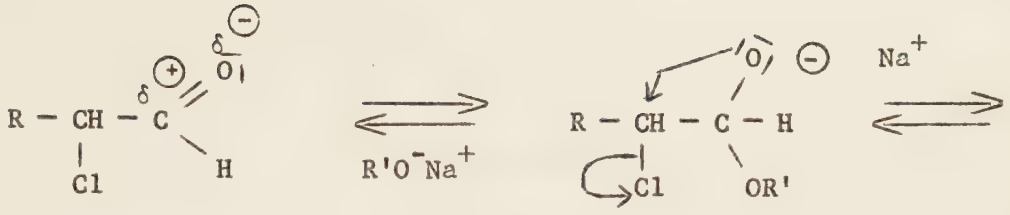
Nous ne nous apesantirons pas sur ces synthèses désormais classiques au laboratoire. Rappelons toutefois qu'il s'agit de la méthode de STEVENS (4).

$$R - CH_2 - CHO + SO_2Cl_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{0° - 5°C} R - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CHO$$

$R \equiv C_2H_5$; C_5H_{11} ; C_6H_5

2) α-hydroxyacétals

Ils ont été préparés par STEVENS (5) en 1954 et sont obtenus par action d'un alcoolate en solution dans l'alcool, sur l'aldéhyde α-chloré. On a montré que l'étape intermédiaire que nous n'avons pas cherché à isoler était un époxyéther.



Nous avons fait la synthèse de ces termes pour les différents radicaux R et R' suivants.

$R \equiv C_2H_5$; C_5H_{11} ; C_6H_5

et $OR' \equiv OCH_3$; OC_2H_5

Nous donnons ci-après les signaux observés en R.M.N. pour les deux séries préparées. Solvant : CD Cl_3.

En infra-rouge, on vérifie la disparition de l'absorption du carbonyle et l'apparition d'une bande large correspondant aux vibrations de l'hydroxyle vers 3400 cm^{-1}. (Tableau n° I)

3) Synthèse des α-alcoxyacétals

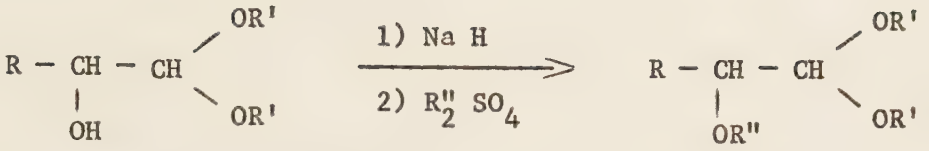
Ils sont obtenus par un procédé décrit par KIRRMANN et JOSCHECK (3). Nous avons repris certains de leurs termes et nous avons agrandi la série de quelques termes nouveaux. Sur un hydroxyacétal déjà préparé, on fait agir successivement l'hydrure de sodium pour former un alcoolate et le sulfate d'alkyle pour alkyler l'oxygène.

TABLEAU n°1

R.M.N. α-hydroxyacétals

$$R - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_A} - CH_B(OR')_2$$

R	$-OCH_3$ ou $-OCH_2$	H_B	H_A	$-OH$	R'	R α	R β
C_2H_5	3,45 3,48	d 4,20 J = 6	m 3,5 à 3,7	2,35	CH_3	1,50	1,00
C_5H_{11}	3,40 3,43	d 4,15 J = 6	m 3,5 à 3,7	2,42	CH_3	1,30	0,85
C_6H_5	3,20 3,40	q 4,42 J_{AB} = 20		3,05	CH_3	7,35	
C_2H_5	m 3,3 à 3,9	d 4,27 J = 6	m 3,3 à 3,9	2,20	C_2H_5	1,30	1,00
C_5H_{11}	m 3,3 à 3,9	4,25 J = 6	m 3,3 à 3,9	2,20	C_2H_5	1,30	0,90
C_6H_5	m 3,0 à 3,9	q 4,47 $J_{AA} = 6 = J_{BB}$	q 4,47 J_{AB} = 14	2,72	C_2H_5	7,35	



Lorsque OR' ≡ OCH_3, la synthèse a été réalisée avec R" ≡ C_2H_5 sans difficulté.

Avec OR' ≡ OC_2H_5, la synthèse n'a été possible ni avec R"≡ C_2H_5 ni avec R" = CH_3.

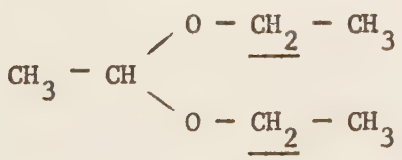
La construction du modèle moléculaire d'un α-méthoxyacétal diéthylique montre une gêne à la libre rotation. L'échec de la réaction pourrait donc s'expliquer par un encombrement stérique des groupements éthoxylés qui gênerait l'attaque électrophile du sulfate de méthyle.

Les rendements, points d'ébullition, analyses sont indiqués dans la partie expérimentale tableau n° VIII.

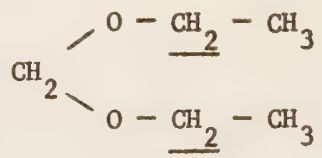
Nous donnons ci-après dans le tableau n° II, les résultats concernant les spectres de R.M.N. pour les deux séries d'alcoxyacétals dans CD Cl_3.

En I.R. on vérifie que la région 2000 à 1600 cm^{-1} ne présente pas d'absorption et que la bande à 3400 cm^{-1} disparaît.

D'autres auteurs expliquent le dédoublement du signal des protons de l'acétal par l'existence, sur le carbone en α de groupements différents ou la présence en α d'un carbone asymétrique (38).



A

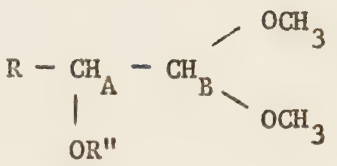


B

Pour A les groupements éthoxys ne sont pas équivalents alors qu'ils le sont pour B.

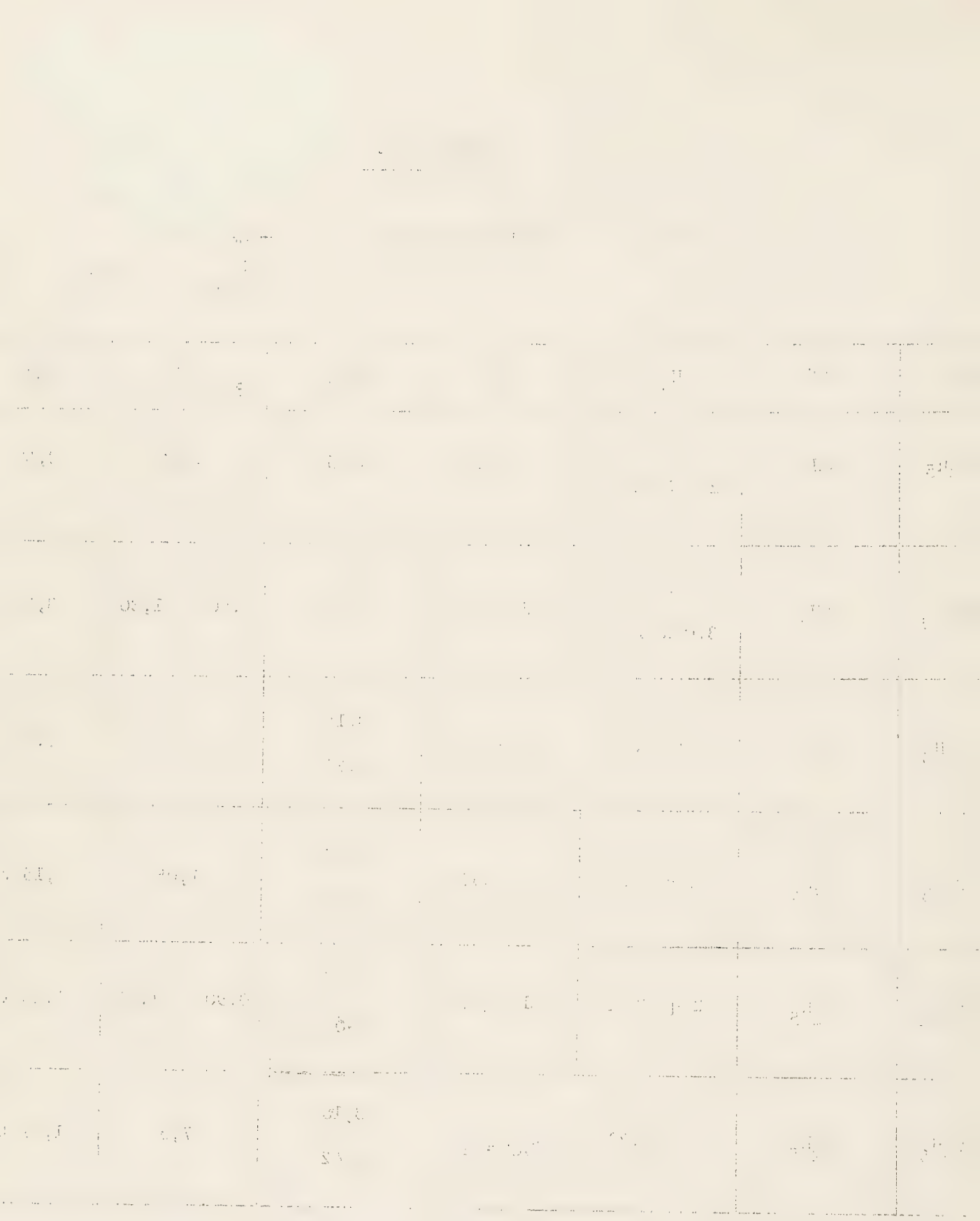
TABLEAU n° II

R.M.N. α-alcoxyacétals



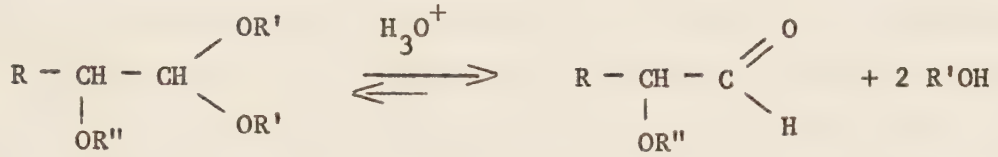
R	R"	H_A	H_B	O CH_3	R β α	OR"
C_2H_5	CH_3	m 2,9 à 3,3	d 4,22	3,45	1,05	3,40
C_5H_{11}	CH_3	m 3,0 à 3,3	d 4,1	3,35	0,90 1,30	3,30
C_6H_5	CH_3	q 4,25	J_{AB} = 13	3,15 3,20	7,3	3,40
C_2H_5	C_2H_5	2 q 3,5	d 4,15	3,37 3,40	1,05	1,15 t
C_5H_{11}	C_2H_5	2 q 3,55	d 4,15	3,37 3,40	0,90 1,30	1,15 t
C_6H_5	C_2H_5	d 4,28	J_{AB} = 2	3,18 3,42	7,3	1,17 t

Les deux groupements méthoxys (tout comme pour les α-hydroxy-acétals) de l'acétal ne sont pas équivalents. L'un d'eux est influencé par OR". Ils sont d'autant mieux séparés que le radical R est C_6H_5. Ceci montre l'influence lointaine du groupement. Un des méthoxy se trouve dan le cône de déblindage du phényle. Déplacement vers les faibles déplacements chimiques (champs croissants).



4) Acidolyse des acétals : synthèse des α-alcoxyaldéhydes

L'acidolyse ménagée des acétals α-alcoxylés conduit à la formation des α-alcoxyaldéhydes.



Nous avons utilisé plusieurs méthodes. Tout d'abord celle de KIRRMANN et JOSCHECK. Ces derniers font agir l'acide sulfurique concentré sur l'acétal en solution dans l'éther et distillent directement l'aldéhyde sans séparation préalable du milieu réactionnel. Nous avons reproduit leurs travaux avec les termes qu'ils avaient décrits ($R \equiv C_2H_5$; $OR'' \equiv OCH_3$ et OC_2H_5 ; $OR' \equiv OCH_3$) mais les résultats ont été médiocres pour les autres exemples.

Une autre méthode consiste à faire l'acidolyse "à froid" vers 15°C de l'acétal dilué par l'éther, par l'acide chlorhydrique (non oxydant) puis d'extraire l'aldéhyde α-alcoxylé à l'éther après avoir neutralisé la solution, ceci afin d'éviter la polymérisation de l'aldéhyde lors de la distillation.

On améliore ainsi un peu les rendements. Cette méthode a été utilisée pour $R \equiv C_2H_5$, C_5H_{11} ; $OR'' = OCH_3$.

La dernière méthode qui donne des résultats excellents utilise l'acide formique, acide faible et soluble dans l'éther. Celui-ci est introduit dans une solution éthérée d'acétal. Après réaction on neutralise et extrait à l'éther.

Les taux de transformation sont de l'ordre de 98 %. Il n'y a ni dégradation ni polymérisation. C'est une méthode utilisée par GORGUES (6) pour la synthèse d'aldéhydes éthyléniques ou acétyléniques fragiles, à partir des acétals correspondants.

La réaction peut être arrêtée et bloquée un à deux jours à -24°C et poursuivie ensuite sans qu'il y ait eu dégradation.

La stabilité des aldéhydes est toutefois médiocre. On doit les conserver à température aussi basse que possible. Si l'aldéhyde est exempt de trace de catalyseur acide (de Lewis ou de Brönsted), la conservation peut être améliorée. Sinon l'aldéhyde se transpose en cétone ou se dégrade en une multitude de composés non identifiés. Nous avons réussi à conserver certains échantillons à -24°C, pendant plus d'un an.

La synthèse de ces aldéhydes a été réalisée pour R ≡ C_2H_5, C_5H_{11}, C_6H_5 ; OR" ≡ OCH_3, OC_2H_5. Nous avons donc préparé une série de 6 aldéhydes dont 4 nouveaux.

5) Propriétés physiques des α-alcoxyaldéhydes

En I.R. ils sont tous caractérisés par une bande d'absorption de vibration très intense à 1740 cm^{-1} (nettement distincte de celle des α-alcoxycétones correspondantes).

En R.M.N. les spectres ont été tracés dans le chloroforme deutérié.

Toutes les courbes d'intégration confirment les structures.

TABLEAU n° III

R.M.N. α-alcoxyaldéhydes

$R - \underset{\underset{OR''}{|}}{CH_B} - CH_AO$ $\qquad$ $OR'' \equiv OCH_3$

R	H_A	H_B	OR''	R
C_2H_5	d 9,55 J = 2	m vers 3,35	3,40	CH_3 0,95 t J = 7
C_5H_{11}	d 9,60 J = 2	m vers 3,50	3,40	CH_3 0,89
C_6H_5	d 9,52 J = 2	d 4,60 J = 2	3,40	7,3

Les protons aldéhydiques se signalent par un doublet entre 9,50 et 9,70 ppm.

Tous ces aldéhydes sont liquides et très odorants, chaque série (R) ayant une odeur caractéristique.

TABLEAU n° IV

R.M.N. α-alcoxyaldéhydes

$R - \underset{\underset{OR''}{|}}{CH_B} - CH_AO$ $\qquad$ $OR'' \equiv OC_2H_5$

R	H_A	$O - CH_2 (OR'')$	H_B	$CH_3 (OR'')$	R
C_2H_5	d 9,65 J = 2	m 3,3 à 3,8		1,25 t J = 7	CH_3 0,95 t J = 7
C_5H_{11}	d 9,70 J = 2	m 3,5 à 4,1		1,55 t J = 7	CH_3 0,89
C_6H_5	d 9,55 J = 2	q 3,58 J = 7	d 4,68 J = 2	t 1,25 J = 7	7,3

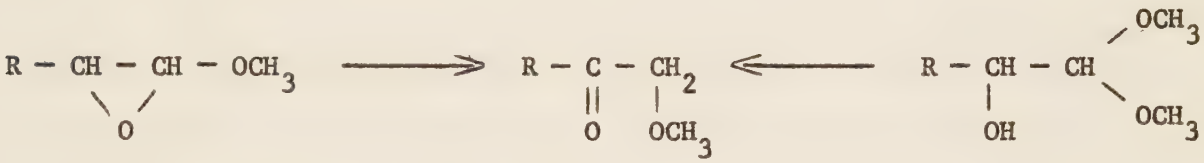
Le remplacement du groupement méthyle par le groupement éthyle pour OR" complique énormément les spectres. De nombreux couplages interviennent du fait que OR" se trouve en milieu de chaîne.

II - SYNTHESE DES α-ALCOXYCETONES $R - CO - CH_2 - OR''$

Ces cétones comme nous le verrons par la suite sont les produits de transposition des α-alcoxyaldéhydes et peuvent être utilisées pour la synthèse d'isomères de position des dérivés aminés des aldéhydes. Nous avons donc été amenés à en étudier la préparation.

1) Méthode (7) (8)

Les alcoxycétones peuvent être obtenues par isomérisation des α-alcoxyaldéhydes ou des époxyéthers en présence de catalyseur acide ainsi que par action d'acide sulfurique concentré ou de BF_3, EtO_2 sur les α-hydroxyacétals : (31), (3), (37).



Ces méthodes toutefois ont peu d'intérêt préparatif car les rendements sont peu élevés ou les produits de départ sont d'accès difficile (époxyéthers). Nous avons préféré la méthode mise au point par H.E. HENZ et N.E. RIGLER pour d'autres cétones (notamment pour $R \equiv C_2H_5$, C_5H_{11} et $OR'' \equiv OCH_3$).

Nous l'avons légèrement modifiée dans ses conditions expérimentales pour en améliorer la rapidité, les rendements restant les mêmes. L'entraînement à la vapeur est remplacé par une extraction simple et rapide.

Il s'agit de l'addition d'un organomagnésien sur un éther cyané suivie d'une hydrolyse.

$$R''O - CH_2 - C \equiv N \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ RMgX} R''O - CH_2 - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - R \longrightarrow R''O - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R$$

Nous avons utilisé cette méthode pour R ≡ C_2H_5, C_5H_{11}, C_6H_5 ; OR'' ≡ OCH_3 et OC_2H_5. L'α-méthoxy acétophénone est également commerciale.

2) Propriétés physiques - Structure

La vibration d'élongation du carbonyle en I.R., se situe à 1725 cm^{-1} pour les termes aliphatiques et à 1715 cm^{-1} pour ceux de la série phénylacétique. Ceci permet donc de différencier les aldéhydes des cétones.

Ces cétones sont des liquides à odeur rance. Elles sont assez stables par rapport aux aldéhydes ; la difficulté que nous avons eue par la suite pour les faire réagir avec des amines secondaires en est une preuve.

Les résultats obtenus en R.M.N. sont indiqués dans les tableaux ci-après V et VI.

Les spectres sont ici beaucoup plus simples.

On constate une conjugaison pour le phényle avec le carbonyle. Le massif correspondant est en effet dédoublé.

TABLEAU n° V

R.M.N. α-alcoxycétones

$R - CO - CH_2 - OCH_3$

R	CH_3	$CO - CH_2 - O$	R α	R β/γ
C_2H_5	3,42	4,05	2,5	1,0
C_5H_{11}	3,40	4,02	1,3 à	1,7
C_6H_5	3,50	4,67	7,3 à conjugaison de ϕ 7,8 à	7,6 8,0
$C_6H_5 - CH_2$	3,40	4,10	3,8	7,3

TABLEAU n° VI

R.M.N. α-alcoxycétones

$R - CO - CH_2 - OC_2H_5$ $OR'' \equiv OCH_2 - CH_3$

	R''		R		
R	CH_3	CH_2	$CO - CH_2 - O$	α	β / γ
C_2H_5	1,25	q 3,55 J = 7	4,0	q 2,5 J = 7	0,98
C_5H_{11}	1,25	q 3,55 J = 7	4,0	m 2,3 à 2,6	0,95
C_6H_5	1,30	3,65	4,70		7,3 à 7,6 conjugaison de ϕ 7,8 à 8,0

III - ETUDE DE L'ISOMERISATION DES α-ALCOXYALDEHYDES EN α-ALCOXYCETONES

1) Historique (3) (8)

KIRRMANN et JOSCHECK ont mis les premiers en évidence la transposition de l'α-méthoxy butanal (en milieu acide et en solution dans le diglyme), avec un rendement de 35 % en méthoxy-1 butanone-2.

2) Travaux réalisés

a) Transposition

Nous avons vérifié que tous les aldéhydes que nous avons préparés se transposaient effectivement en cétone en présence d'acide. La transposition se fait d'ailleurs assez vite sans solvant.

b) Cinétique

La transposition a été suivie à trois températures différentes (102°C, 58°C, 22°C) pour l'$_{\alpha}$-méthoxy heptanal et l'acide sulfurique en C.P.G., et également à 108°C pour l'α-méthoxy heptanal, et deux concentrations différentes de l'acide acétique. Le solvant employé , diglyme, a été utilisé comme référence interne pour déterminer la surface des pics.

Les valeurs indiquées ont été corrigées en tenant compte du fait que des quantités équimolaires d'aldéhyde et de cétone ne donnent pas les mêmes surfaces.

Les temps de demi-disparition de l'aldéhyde ont été indiqués. Ainsi pour l'α-méthoxy-heptanal on a, dans des conditions identiques pour les trois températures, les valeurs suivantes :

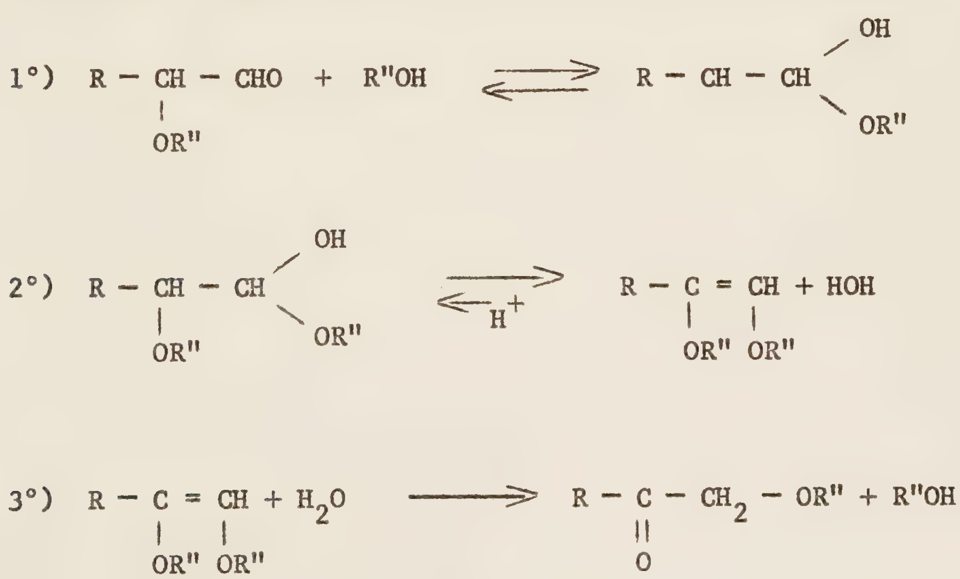
θ°C	22°C	58°C	102°C
t 1/2	> 24 h	8 mn	2 mn
t 3/4	>> 24 h	37 mn	3 mn

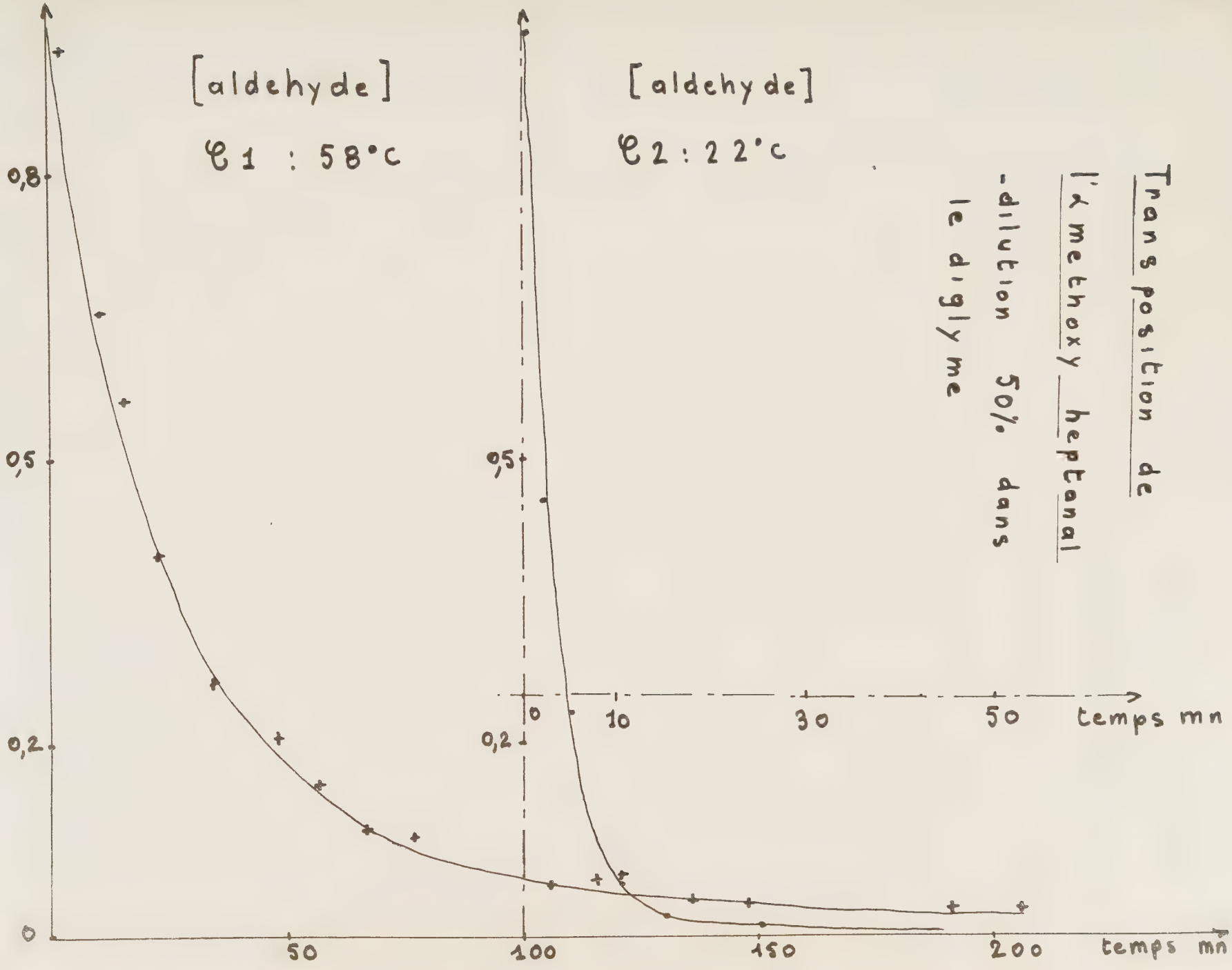
Les résultats obtenus sont traduits par les courbes C_1 à C_6.

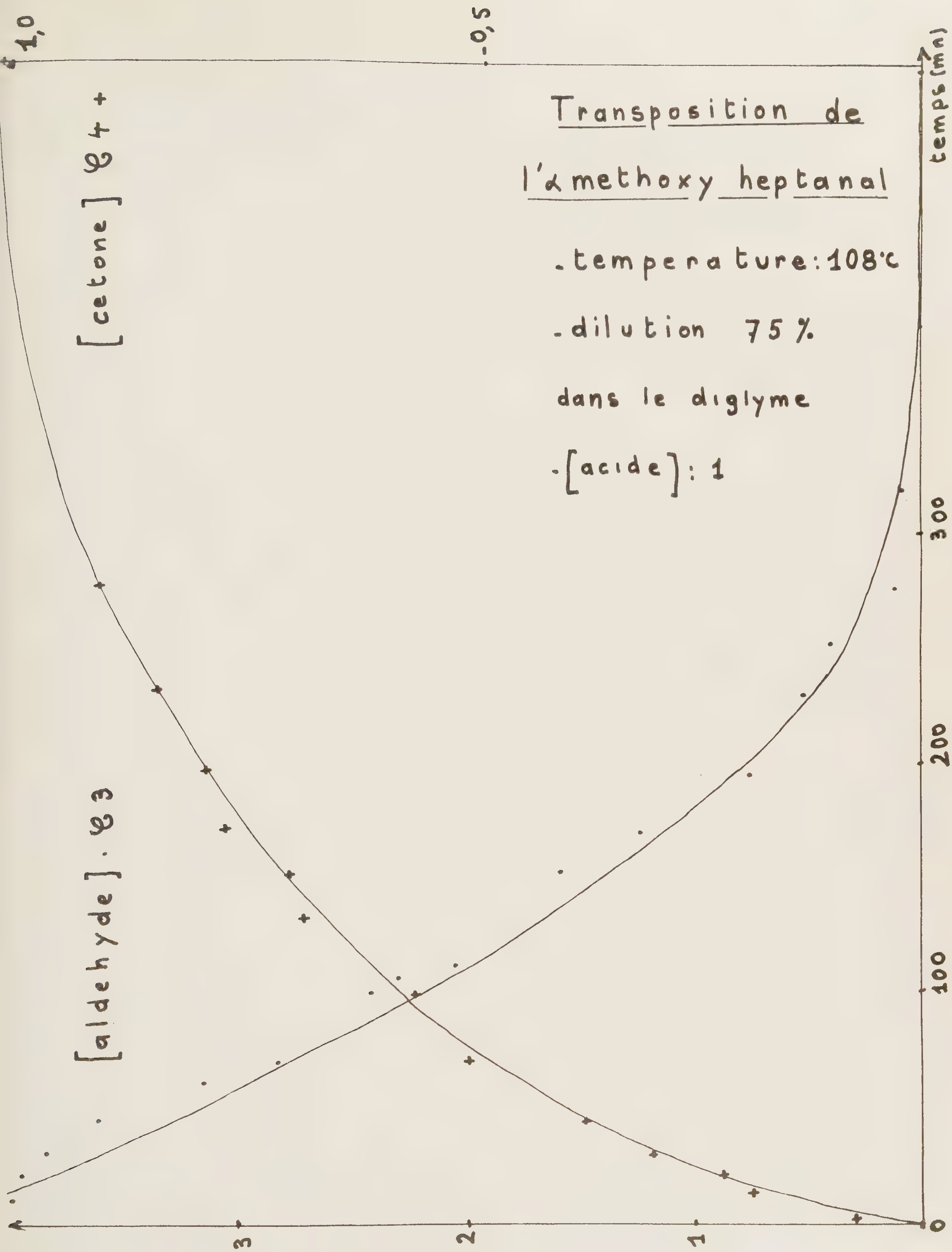
c) Mécanisme

Nous nous sommes ensuite intéressés au mécanisme de la transposition.

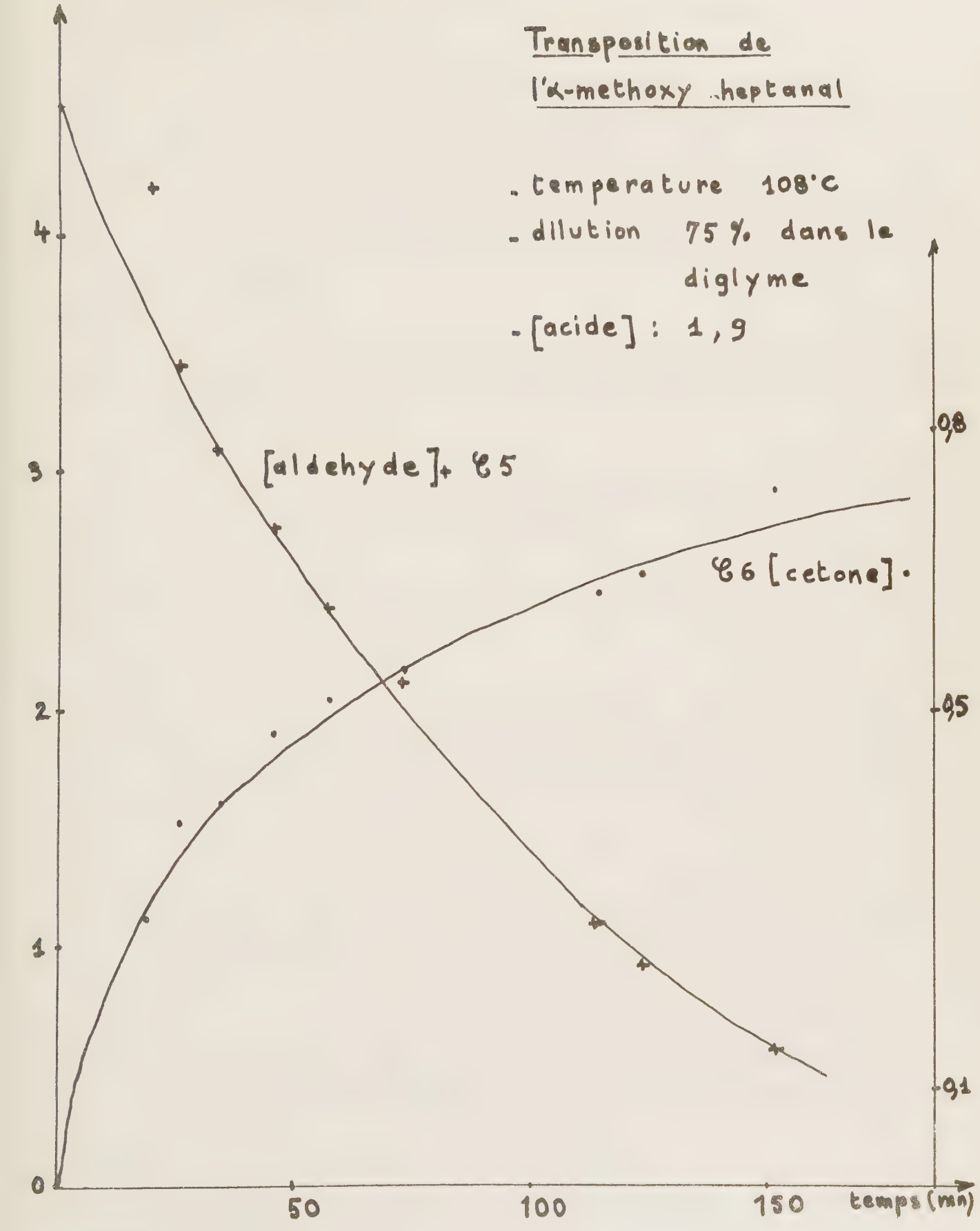
- Par analogie avec la transposition des α-aminoaldéhydes (2), nous proposons un mécanisme en 3 étapes dont voici le schéma :




[aldehyde]
θ1 : 58°C
[aldehyde]
θ2 : 22°C
Transposition de l'α méthoxy heptanal
-dilution 50% dans le diglyme
0,8
0,5
0,2
0
50
100
150
200
temps mn
0,5
0,2
0
10
30
50
temps mn



Transposition de
l'α methoxy heptanal
.temperature: 108°c
.dilution 75 %
dans le diglyme
.[acide]: 1
[cetone] 𝒞4 + +
[aldehyde] . 𝒞3
temps (mn)
1,0
0,5
3
2
1
0
100
200
300

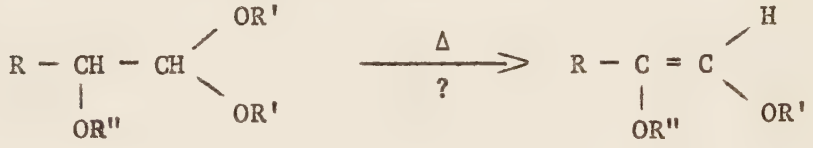

Transposition de
l'α-methoxy heptanal
. temperature 108°C
. dilution 75 % dans le diglyme
. [acide] : 1,9
[aldehyde] + C5
C6 [cetone]
4
3
2
1
0
0,8
0,5
0,1
50
100
150
temps (mn)

L'alcool et l'eau étant régénérés, il suffit d'une trace pour obtenir en milieu acide la transposition de l'aldéhyde en cétone.

Nous avons donc voulu justifier nos propositions en essayant de synthétiser des dialcoxy-1,2 alcènes-1 de ce type. De nombreux auteurs ont effectué des synthèses d'èthers d'énols de types différents (32) (33), (34) (35), (36), portant souvent en α des fonctions supplémentaires, par exemple acétate ou fluorée. Mais à notre connaissance, à part le diméthoxy-1,2 éthylène, aucun composé du type qui nous intéresse n'a été isolé.

Les essais que nous avons faits sont fondés sur une éventuelle désalcoxylation d'α-alcoxyacétals à chaud et en milieu légèrement acide ou avec acide de Lewis.

Ils sont décrits dans la partie expérimentale. De nombreux essais ont été effectués, sans résultat.



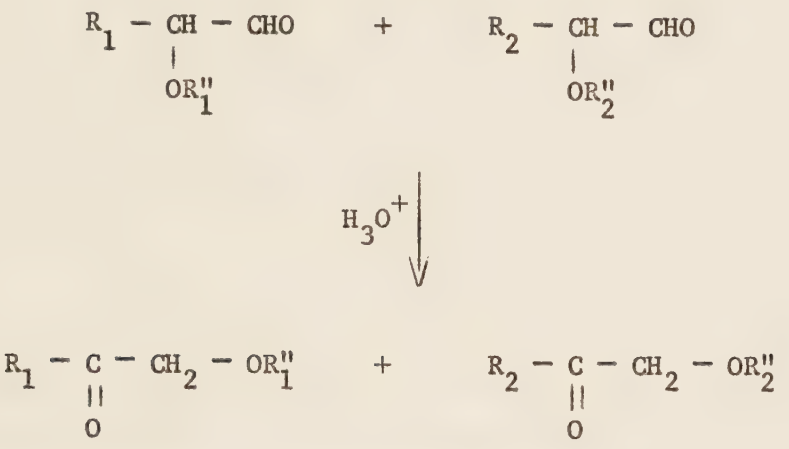
Nous avons parfois dans ces essais, obtenu en fin d'opération une α-alcoxycétone, mais ceci ne peut constituer une preuve du mécanisme avancé, l'intermédiaire de réaction n'ayant pas été isolé ni décelé en C.P.G.

- Nous avons déterminé enfin si ce mécanisme était intra ou intermoléculaire c'est-à-dire si le groupement alcoxylé d'une molécule de cétone provenait ou non de la molécule d'aldéhyde de départ.

Nous avons utilisé pour cela deux aldéhydes présentant des radicaux OR" et R tous différents, en mélange équimoléculaire, et nous avons étudié la transposition en C.P.G. 4 essais différents ont été faits.

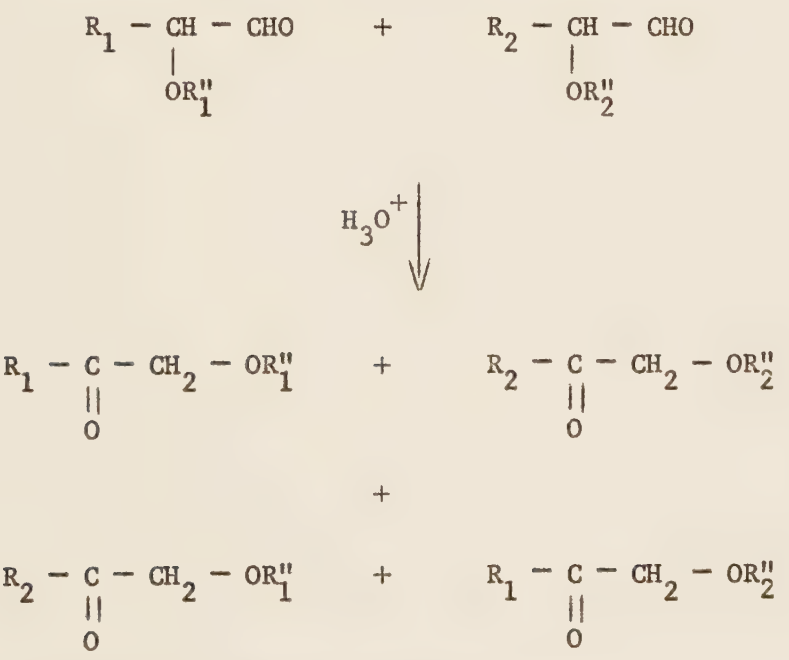
Les conditions choisies sont telles que la transposition soit totale pour chaque aldéhyde.

. Si la transposition est intramoléculaire :



Nous n'obtenons ainsi que deux cétones.

. Si la transposition est intermoléculaire :



Nous obtenons un mélange de quatre cétones.

Or, tous les essais que nous avons effectués donnent 4 pics correspondant aux quatre cétones envisagées si la transposition est intermoléculaire et dans des proportions voisines de 25 % pour chacune.

Nous avons vérifié que l'échange des groupements alcoxylés OR" ne se faisait pas au niveau des cétones. Une α-alcoxycétone placée seule dans les conditions de la transposition ne subit pas de dégradation. Deux cétones $R_1 - CO - CH_2 - OR''_1$ et $R_2 - CO - CH_2 - OR''_2$ placées dans les conditions de la transposition ne subissent pas d'altération.

Enfin, en suivant par C.P.G., l'évolution du mélange des aldéhydes $R_1 - CH\ (OR''_1) - CHO$ et $R_2 - CH\ (OR''_2) - CHO$, nous n'avons pas observé la formation de $R_1 - CH\ (OR''_2) - CHO$, ni de $R_2 - CH\ (OR''_1) - CHO$, ce qui montre que l'échange des groupements alcoxylés n'a vraisemblablement pas lieu au niveau des méthoxyaldéhydes.

Par conséquent la transposition des α-alcoxyaldéhydes en α-alcoxycétones est intermoléculaire.

D E U X I E M E C H A P I T R E

β- A L C O X Y E N A M I N E S

I - SYNTHESE ET PROPRIETES DES DERIVES AMINES DES α-ALCOXYALDEHYDES et CETONES

Nous n'envisageons ici que l'action des amines seoondaires et nous distinguerons les aldéhydes des cétones. Les propriétés physiques seront étudiées au paragraphe suivant.

A - Dérivés des α-alcoxyaldéhydes

L'action de trois amines secondaires : morpholine, piperidine, diéthylamine a été étudiée sur les 6 alcoxyaldéhydes que nous avons préparés.

1) Synthèse

Les réactions se font simplement par trois méthodes voisines sans intervention de catalyseur.

- Contact en solution dans le benzène avec élimination de l'eau formée par entraînement azéotropique par le benzène : méthode applicable à tous les termes sauf à la diéthylamine. L'amine est alors en léger excès (10 %).

- Contact avec simple agitation à température ambiante, l'amine étant utilisée comme solvant ; dans ce cas les rendements sont moins bons avec la diéthylamine plus encombrante.

- Contact à reflux dans l'amine utilisée comme solvant.
La méthode est applicable à tous les termes.

Tous les produits que nous obtenons sont nouveaux. Nous avons préparé ainsi par ces méthodes 18 méthoxy-2 amino-1 alcènes-1.

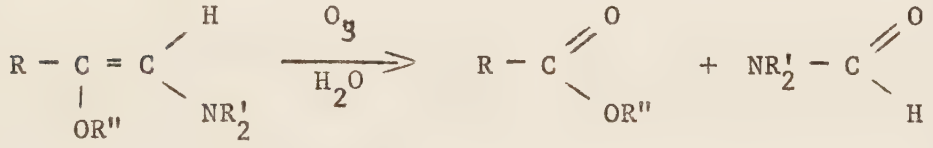
Les rendements vont en général de 60 à 85 % sauf avec la diéthylamine où ils ne dépassent pas 50 %.

Une confirmation de la structure de ces produits peut être apportée par ozonolyse et par hydrolyse.

2) Ozonolyse - hydrolyse

a) La coupure par l'ozone, de la liaison éthylénique a permis de vérifier en C.P.G. et en I.R. la structure de ces β-alcoxy-énamines.

Nous obtenons une formylamine et un ester.

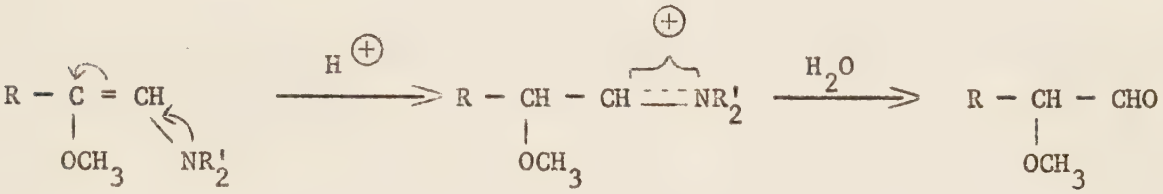


Ces essais ont été faits pour plusieurs termes de la série : $R = C_6H_5$, NR'_2 = morpho; $R = C_2H_5$, NR'_2 = pipéridine; $R = C_5H_{11}$, NR'_2 = pipéridine, avec $OR'' = OCH_3$.

b) L'hydrolyse devrait théoriquement ne redonner que l'amine de départ HNR'_2 et l'aldéhyde $R - \underset{\underset{OR''}{|}}{CH} - CHO$. Or les chromatogrammes et les spectres I.R. du produit d'hydrolyse montrent indéniablement que l'on est en présence d'un mélange d'aldéhyde et de cétone α-alcoxylés, isomères, dans des proportions non négligeables.

Ceci s'explique par le fait que l'hydrolyse nécessite un milieu acide suffisamment concentré qui provoque la transposition de l'aldéhyde en cétone.

L'hydrolyse met en jeu un intermédiaire immonium obtenu par protonation, comme cela a été montré pour les énamines (9) (10) ou les ènediamines (11).



Rappelons que, d'autre part nous avons synthétisé les isomères de position et que toutes les mesures physiques concourent à montrer que ces deux séries sont isomères de position.

3) Echanges d'amines - Réactivité de l'amine

L'échange d'amines dans la série des ènéamines a été observé la première fois par FINCH ; FEGLEY et BORTNICK qui ont donné le nom de transamination à cette réactivité (12), (13).

Pour les ènediamines il a été découvert simultanément par HALLEUX et VIEHE et au laboratoire par PLE et confirmé par SIRET, JARRY et KLEIN (15) (16).

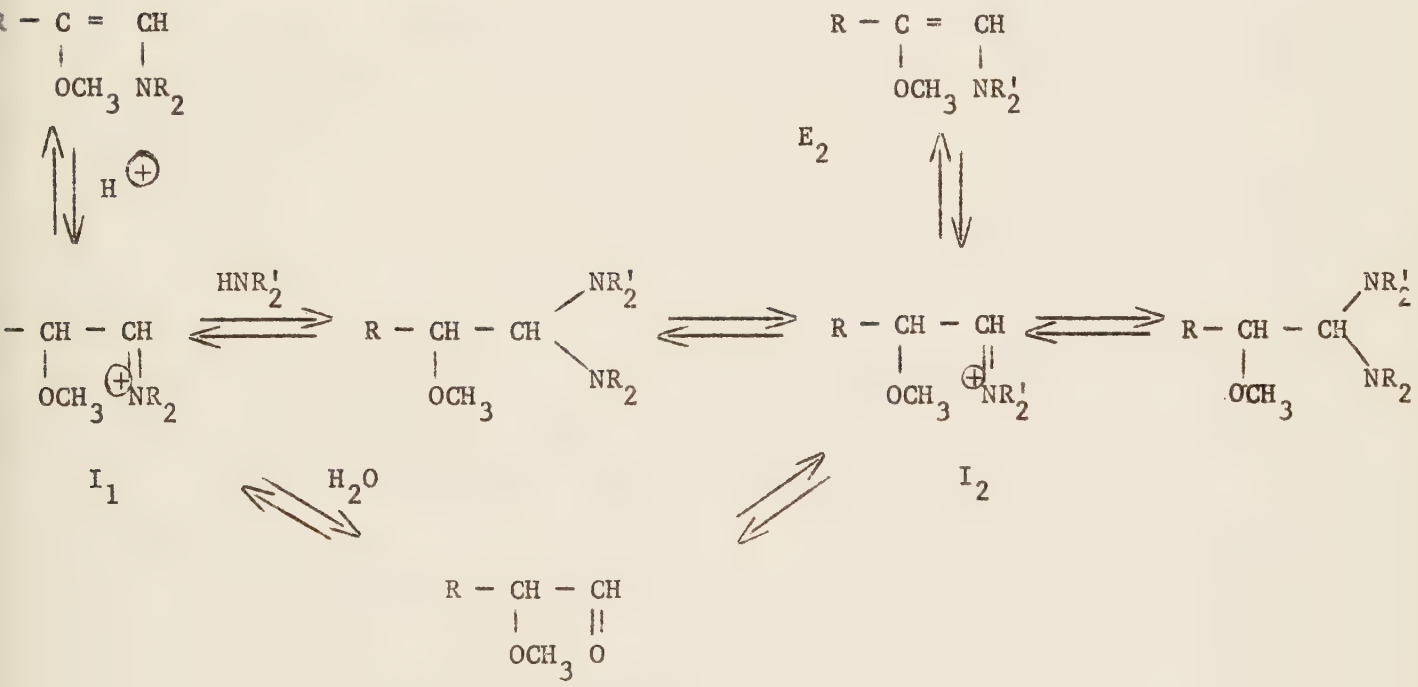
Les β-alcoxy ènéamines étant nouvelles aucun échange n'avait été fait jusque là. Les essais ont été réalisés pour R = C_6H_5, C_2H_5 et OR" = OCH_3 et OR" = OC_2H_5.

L'influence des acides n'a pas été étudiée car en présence de traces d'eau, ils conduisent rapidement à une hydrolyse.

L'échange d'amine est effectué à partir d'une ènamine β-méthoxylée placée en solution dans un excès d'amine différente à reflux.

La morpholine substitue totalement toutes les autres amines mais elle n'est remplacée que partiellement (on atteint un équilibre) à 60 % par la pyrrolidine ou la pipéridine et ne l'est pas par la diéthylamine.

Nous pensons que cette réaction fait intervenir les équilibres représentés ci-dessous :



L'immonium I_1 formé par fixation d'un proton sur E_1 se transforme en I_2 par l'intermédiaire, soit d'un α-alcoxyaldéhyde (action de traces d'eau), soit d'une diamine α-alcoxylée (action d'amine secondaire)

On peut envisager que l'échange d'amine constitue une méthode de synthèse dans certains cas.

Un essai de réactivité a été fait lors de la synthèse de l'amino-1, méthoxy-2 styrène.

Un mélange de pipéridine contenant 5 % de morpholine a été utilisé pour la réaction avec l'aldéhyde α-méthoxy-phénylacétique. On obtient 60 % de β-pipéridinoα -méthoxy styrène et 40 % de β-morpholino α-méthoxy styrène après avoir attendu suffisamment longtemps que l'équilibre s'établisse (24 heures).

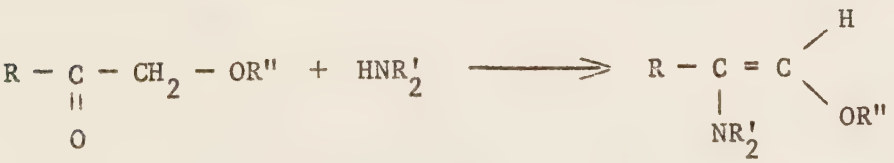
Il reste de la morpholine en excès.

B - Dérivés des α-alcoxycétones

L'action de la morpholine, de la pipéridine et de la diéthylamine a encore été étudiée. Toutefois tous les termes n'ont pas été décrits.

$OR'' = OCH_3$

R \ R'	C_2H_5		
C_2H_5		X	X
C_5H_{11}		X	X
C_6H_5	X	X	X



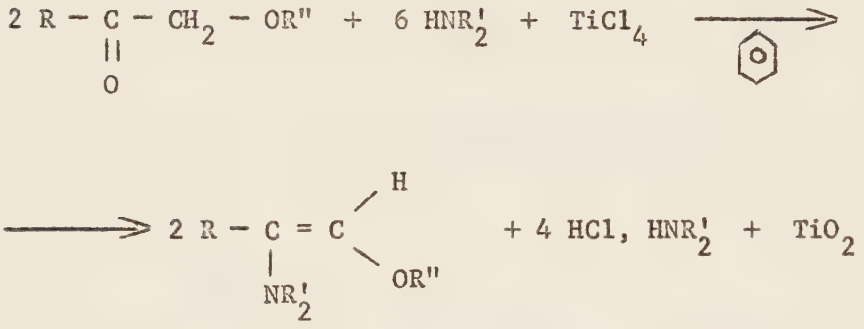
Nous sommes en présence des isomères de position des dérivés de fonctions amines secondaires des aldéhydes α-alcoxylés.

1) Synthèse

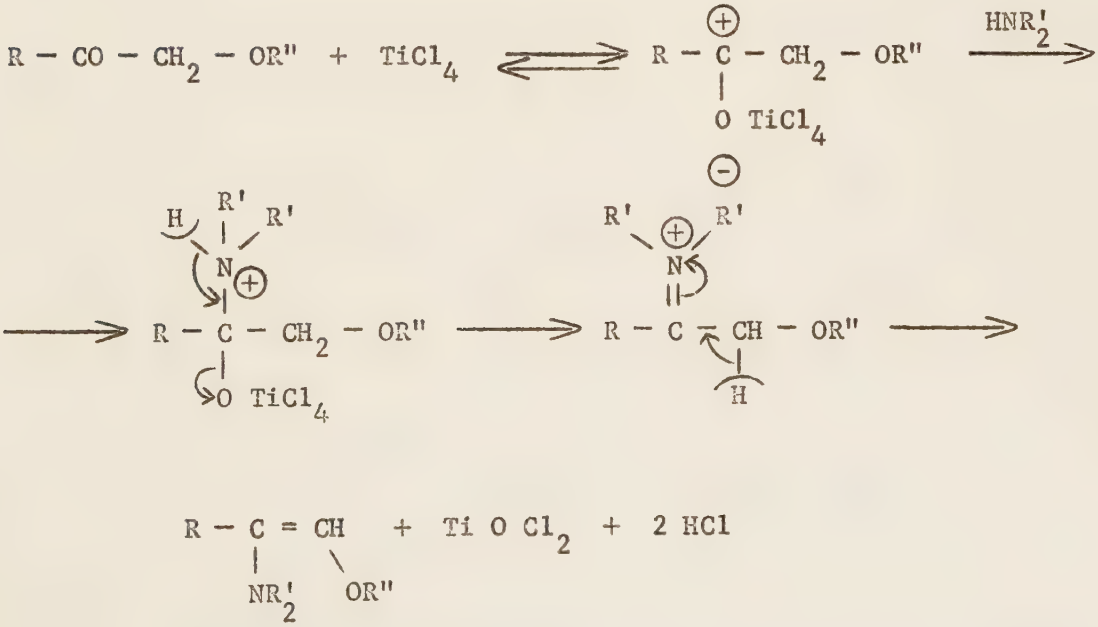
Elle nécessite soit un catalyseur à l'état dilué soit la présence de tamis moléculaire lorsque la cétone est en solution dans l'amine pure à reflux.

- En solution dans le benzène ou l'éther de pétrole, on a utilisé la méthode de WHITE et WEINGARTER (19) appliquée par KLEIN à la synthèse des ènediamines (20).

Cette réaction a lieu



On peut envisager le mécanisme suivant proposé par KLEIN (20).



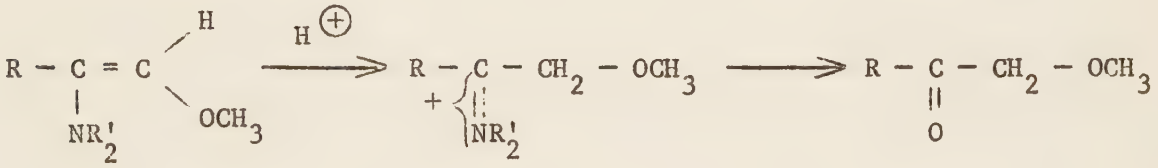
Cette méthode n'a été employée que pour R ≡ C_6H_5.

- Nous préférons lorsque la réactivité de l'amine le permet, utiliser une méthode plus simple sans catalyseur. (la diéthylamine est donc exclue) dans l'amine à reflux. L'eau de formation doit cependant être adsorbée sur du tamis moléculaire 4 Å sans quoi la réaction n'a pas lieu, quelque soit le temps de contact à reflux.

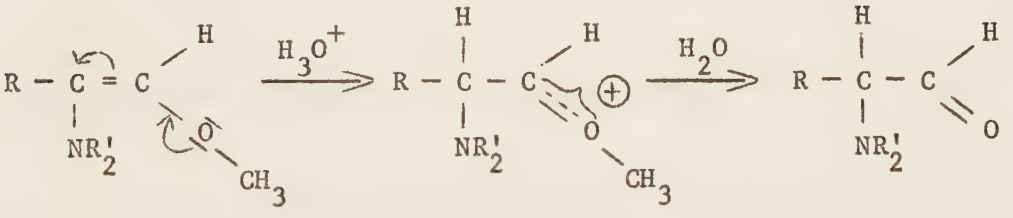
2) Ozonolyse - Hydrolyse

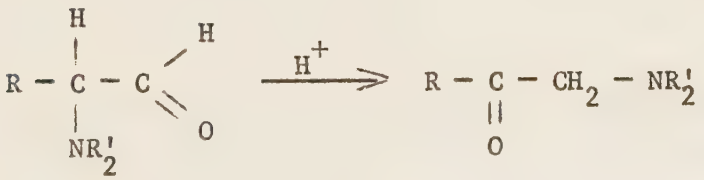
- L'hydrolyse par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 20 %, de ces composés a fourni quantitativement la cétone de départ.

Là encore, les résultats laissent à penser qu'une étape intermédiaire mettant en jeu l'existence d'un immonium obtenu par protonation, est à envisager.



On a vérifié l'absence d'aminocétone et d'aminoaldéhyde, ce qui exclut ainsi le mécanisme suivant :

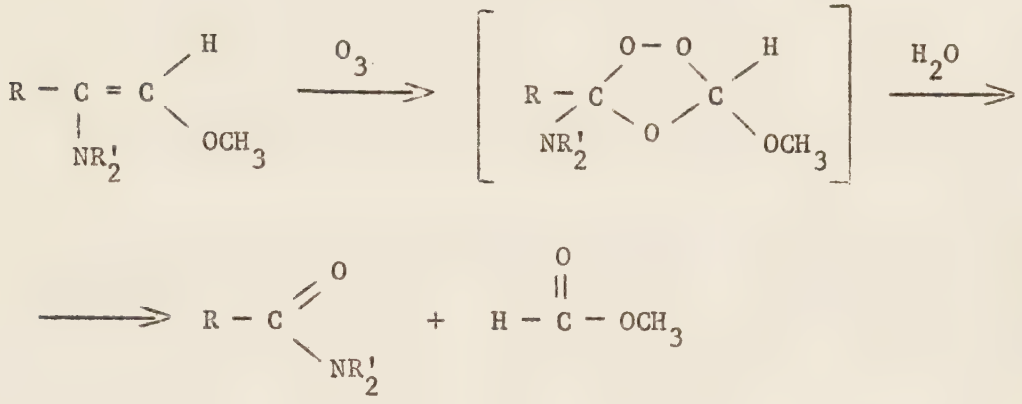




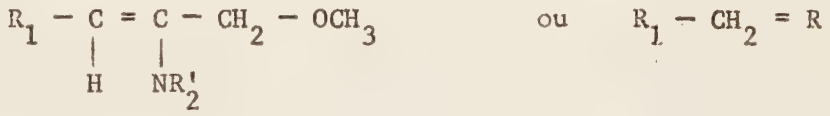
L'hydrolyse confirme donc la structure de la β-alcoxyénamine

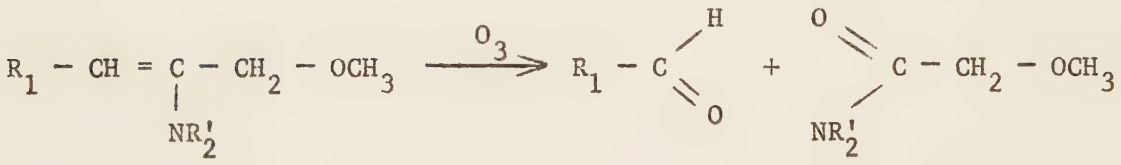
- L'ozonolyse donne des résultats complexes.

On s'attendrait aux produits de coupure suivants :



La solution de décomposition est injectée en C.P.G. On y repère effectivement les produits attendus. Mais d'autres pics existent également en proportion non négligeable (10 %), les produits de coupure pourraient correspondre au produit de départ suivant.





mais leur identification n'a pas été réalisée.

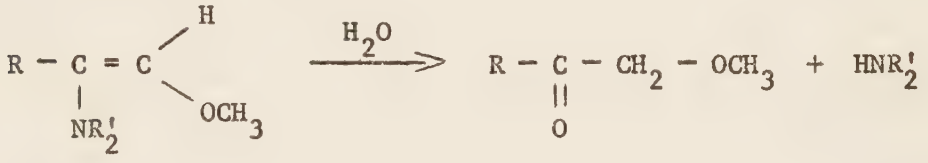
Nous sommes là en présence d'un phénomène de migration de double liaison déjà mis en évidence par R. JACQUIER (21), C et F PETRUS en 1966 et signalé également par KLEIN (20) pour des èneamines de cétones.

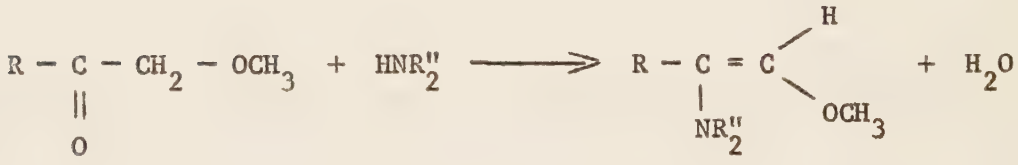
Nous pourrons donc supposer que les deux formes tautomères existent en équilibre. Nous aurons dans les chapitres suivants une confirmation de ces constatations.

3) Echanges d'amines

Des essais analogues à ceux de la série dérivée des aldéhydes ont été menés. Il est à remarquer que les taux d'échanges de la pipéridine par la morpholine sont limités à environ 90 %. Après 6 heures de reflux dans l'amine d'échange, on n'a encore que 20 % d'amine échangés. Les 90 % sont atteints après 30 heures de reflux dans la morpholine.

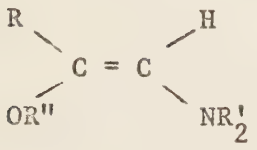
La difficulté de l'échange semble être liée à la difficulté de synthèse, ce qui tendrait à prouver que l'on repasse essentiellement au cours de l'échange, par la cétone de départ car, de plus, l'échange n'a pas lieu en l'absence de tamis moléculaire.



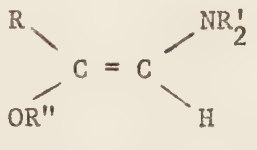


II - ETUDE PHYSIQUE DES DERIVES DE FONCTIONS AMINES SECONDAIRES DES α-ALCOXYALDEHYDES

Les β-alcoxyenamines peuvent exister avec les structures cis ou trans.

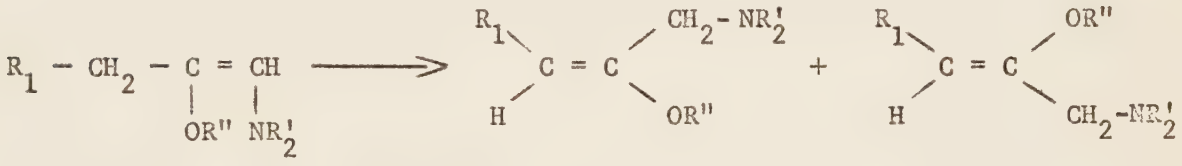


cis



trans

De plus, lorsque la structure le permet, la double liaison a la possibilité de subir une migration.



trans cis

Nous avons étudié ces différents problèmes avec les méthodes spectrales : spectrographie de R.M.N. et I.R.

A - I.R.

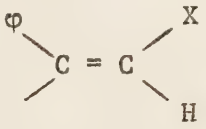
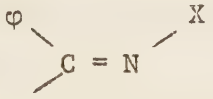
Les α-méthoxy β-amino styrènes présentent une bande de vibration entre 1650 à 1660 cm^{-1} aussi bien pour OR" = OCH_3 que OC_2H_5.

La vibration d'élongation de la liaison = C — H qui absorbe vers 3060 cm^{-1} n'a pu être détectée qu'occasionnellement en série aliphatique (R).

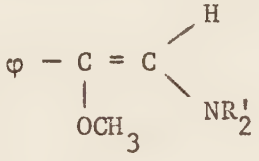
La vibration d'élongation de la double liaison — C = C — est située de 1660 à 1685 en série aliphatique et la bande présente souvent des épaulements.

Absorption vers 700 cm^{-1} : série phénylacétique.

L.J. BELLAMY (39) a formulé l'hypothèse de l'existence de deux bandes de déformation C — H en dehors du plan, à 770 - 730 cm^{-1} et 710 - 690 cm^{-1} pour un noyau aromatique monosubstitué.

D.Y. CURTIN (18) dans le cas d'oléfines  et d'imines  , a observé que la bande à 690 se dédoublait. Il attribue la bande de fréquence la plus élevée à l'isomère cis (X en cis par rapport au phényle) et propose comme interprétation, une diminution de la résonance par suite d'empêchements stériques.

Nous observons ici deux bandes à 705 et à 765 cm^{-1}, aucune des deux n'étant dédoublée. Ceci vérifie le fait qu'un des isomères est en proportion de 95 % par rapport au mélange et appuie les résultats obtenus en R.M.N. Nous donnons ci-dessous les intensités relatives des deux bandes, pour les composés préparés.



NR'_2	$N(C_2H_5)_2$		
705 cm^{-1}	1	1	1
765 cm^{-1}	1,4	1,33	1,25
775 cm^{-1}	0,4		

B - R.M.N.

L'examen des spectres de R.M.N. des énamines préparées à partir des aldéhydes α-méthoxylés montre qu'en série aliphatique, il n'y a pas migration de la double liaison. En particulier, lorsque R = Et, on observe pour le méthyle situé en bout de chaîne, un triplet prévu par la structure.

Par contre, les spectres de R.M.N., mettent en évidence les structures cis et trans. En série aliphatique, on constate, en général la présence de deux signaux vinyliques ainsi que le dédoublement des protons en α de l'oxygène (OR") et de ceux en α de l'azote (NR'_2). En série phénylacétique, par contre, l'examen de ces différents signaux indique une nette prédominance d'un des deux isomères (> 95 %).
Tous les échantillons que nous avons utilisés pour la R.M.N. étaient homogènes en C.P.G.

La détermination de structure des éthylènes trisubstitués par des groupements différents présente des difficultés. De nombreux auteurs proposent des théories quant au choix de l'isomère à attribuer à tel signal de R.M.N. (22, 23, 24).

Nous nous sommes appuyés sur les valeurs des déplacements chimiques en R.M.N. et sur des considérations stériques pour essayer de préciser l'isomérie géométrique des β-alcoxyénamines.

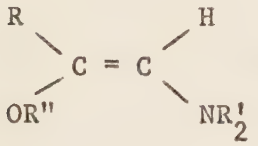
1) Isomérie cis - trans

a) Déplacement du signal vinylique

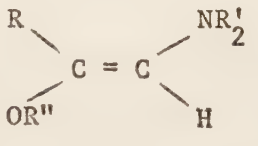
S'appuyant sur l'additivité des effets et leur interdépendance sur le proton vinylique de l'éthylène lorsque l'on introduit divers substituants, PASCUAL et ses collaborateurs ont mis au point une

méthode permettant de déterminer les déplacements chimiques des protons vinyliques selon qu'ils sont placés en cis ou en trans.

L'application de la méthode de PASCUAL (25) donne les résultats suivants :



cis



trans

$\delta_{H_{cis}} = 5,27 + \sigma_{R_{cis}} + \sigma_{OR"_{trans}} + \sigma_{NR'_2\ gem}$

$\delta_{H_{trans}} = 5,27 + \sigma_{R_{trans}} + \sigma_{OR"_{cis}} + \sigma_{NR'_2\ gem}$

R aliphatique :

$\delta_{H_{cis}} = 5,27 - 0,26 - 1,28 + 0,69 = 4,42$ ppm

$\delta_{H_{trans}} = 5,27 - 0,29 - 1,06 + 0,69 = 4,61$ ppm

R = Φ :

$\delta_{H_{cis}} = 5,27 + 0,37 - 1,28 + 0,69 = 5,05$ ppm

$\delta_{H_{trans}} = 5,27 - 0,10 - 1,06 + 0,69 = 4,80$ ppm

Donc, en série aliphatique le signal trans doit être le plus déplacé : $\delta_{H_{trans}} - \delta_{H_{cis}} = 0,2$ ppm.

En série phénylacétique, le signal cis doit être le plus déplacé : $\delta_{H_{trans}} - \delta_{H_{cis}} = -0,25$ ppm.

Or nous observons que les signaux vinyliques sont situés entre 4,4 et 4,8 ppm en série aliphatique, et entre 5,3 et 5,7 ppm en série phénylacétique. De plus, nous constatons que l'écart entre les 2 signaux d'un couple d'isomères est le plus souvent inférieur à 0,1 ppm et parfois nul (tableau n° VII et IX).

Les écarts observés sont trop faibles, les déplacements trop différents de ceux prévus par la méthode de PASCUAL pour que des précisions sur les structures géométriques puissent être obtenues.

TOBEY (26) pense que l'utilisation des incréments σ est rarement fructueuse, dans le cas où 2 substituants très polaires et anisotropes sont fixés sur une double liaison. En effet, différentes interactions difficiles à déterminer et interdépendantes peuvent se manifester : conjugaisons entre les groupements [déjà signalées par PASCUAL (40)], répulsions électrostatiques, et interactions stériques. TOBEY propose de choisir dans la bibliographie, un "composé modèle" de structure bien définie, dont les substituants asymétriques se trouvent dans une situation comparable, des points de vue électronique et stérique, au composé étudié ; ce composé type est transformé par la suite en le composé étudié par des variations faisant intervenir des groupements simples tels que CH_3, Cl, Br, CN.

Comme les énamines β-méthoxylées n'étaient pas connues, nous n'avons pas pu élucider leur structure à l'aide d'un "composé modèle", en nous appuyant sur les déplacements des signaux vinyliques.

b) Déplacement des protons en α de l'azote (groupement NR'_2)

Nous observons pour ces protons 2 massifs que nous attribuons aux 2 isomères géométriques. Ces massifs sont séparés d'environ 0,3 ppm en série aliphatique et de 0,5 ppm en série phénylacétique. Dans chaque série, le déplacement est indépendant de la nature du groupement aminé.

Nous avons appelé α l'isomère pour lequel le massif $N\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}$ est le plus déplacé vers les champs faibles.

c) Attribution proposée

En série phénylacétique, la structure cis, pour laquelle les groupements Φ et NR'_2 les plus volumineux sont en trans et la conjugaison du phényle avec la double liaison est la meilleure, doit être favorisée. Le dédoublement du phényle en deux massifs distincts, l'un à 7,3 ppm, l'autre à 8 ppm confirme l'existence de cette conjugaison.

D'après les tableaux n°VII et n° IX , nous constatons que le pourcentage d'isomère α diminue lorsque l'encombrement de R diminue (passage de la série phénylacétique à la série aliphatique) ou lorsque l'encombrement de OR" augmente. Ces considérations nous conduisent à attribuer la structure cis à l'isomère α.

2) Echange de protons par deutériation

Ces essais ont été faits avec deux termes de notre série :

$C_5H_{11} - C(OCH_3) = CH(NEt_2)$ (A) et $C_5H_{11} - C(OC_2H_5) = CH$-N⟨ ⟩ (B)

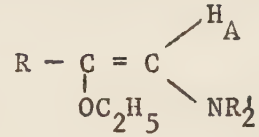
Le solvant utilisé était CD_3OD.

D'abord observons que le proton vinylique pour A, dont on n'observait pas de dédoublement dans $CDCl_3$ est ici dédoublé (4,3 et 4,5 ppm).

Pour B ils l'étaient déjà. On les retrouve ici à 4,75 et 4,82 ppm.

TABLEAU n°VII

Alcoxy-énamines



H en α de O : H_B quadruplet

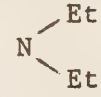
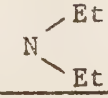
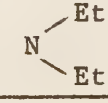
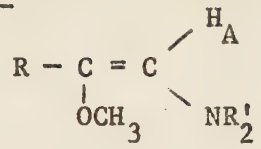
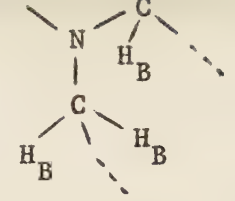
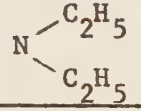
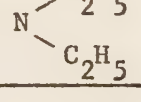
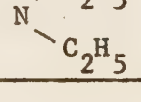
R	NR'_2	H_A α	H_A β	H_B α	H_B β	$N(CH_2-)_2$ α	$N(CH_2-)_2$ β	% α (cis)
C_2H_5		4,72	4,70	q 3,75	q 3,65	2,9 à 2,60	2,60 à 2,20	55
C_2H_5		4,80	4,78	q 3,85	q 3,65	2,9 à 2,60	2,60 à 2,20	30
C_2H_5		4,75	4,40	q 3,85	3,75	q 2,8	q 2,5	50
C_5H_{11}		4,80	4,80	q 3,75	q 3,65	3,0 à 2,6	2,7 à 2,2	50
C_5H_{11}		4,80	4,80	q 3,70	q 3,60	3,0 à 2,6	2,6 à 2,2	30
C_5H_{11}		4,70	4,40	q 3,85	q 3,70	q 2,80	Q 2,45	25
C_6H_5		5,65	?	q 3,72	?	3,35 à 3,0	?	98
C_6H_5		5,72	?	q 3,72	?	3,40 à 2,90	?	98
C_6H_5		5,72	?	q 3,72	?	q 3,20	?	98

TABLEAU n° IX

Alcoxy-énamines



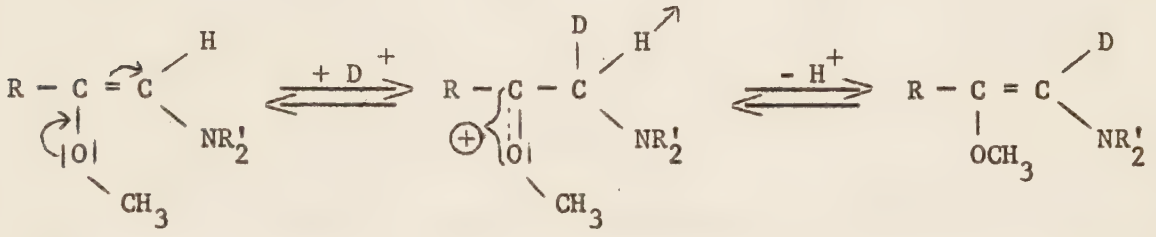


R	NR'_2	H_A α	H_A β	OCH_3 α	OCH_3 β	$N-CH_2-CH_2-$ α	$N-CH_2-CH_2-$ β	% α (cis)
C_2H_5		4,76	4,76	3,52	3,45	3,0 à 2,7	2,6 à 2,4	55
C_2H_5		4,76	4,76	3,55	3,45	2,9 à 2,6	2,6 à 2,3	80
C_2H_5		4,65	4,65	3,55	3,50	q 2,48	q 2,40 ?	85
C_5H_{11}		4,82	4,82	3,50	3,61	3,10 à 2,60	2,60 à 2,10	60
C_5H_{11}		4,76	4,76	3,44	3,55	2,90 à 2,6	2,6 à 2,2	55
C_6H_5		4,65	4,42	3,60	3,50	q 2,75	q 2,45	35
C_6H_5		5,60	5,32 ?	3,50	3,60 ?	3,25 à 3,0	2,7 à 2,3 ?	96 à 92
C_6H_5		5,68	5,35 ?	3,40	3,50 ?	3,2 à 2,9	2,7 à 2,3 ?	95 à 97
C_6H_5		5,72	?	3,50	?	q J = 7 3,2	?	100

L'échange du proton vinylique avec un deutérium ne se fait cependant dans ces conditions que très lentement et reste limité.

Après 36 heures à température ordinaire, on mesure encore 96 % H pour A comme pour B, mais après un mois de contact 90 % du proton vinylique ont été échangés.

Cet échange se ferait par passage à l'état intermédiaire oxonium plus difficile à former que l'ion amonium, l'effet mésomère de l'oxygène étant plus faible que celui de l'azote.



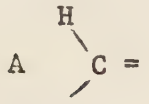
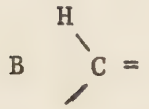
Les protons CH_2 en α de la double liaison ne sont pas échangés.

3) Influence de la température et du solvant

a) Influence de la température

Avec les mêmes termes de notre série (A) et (B) indiqués au paragraphe précédent, nous avons tracé les spectres dans CD_3OD à -40°C, 0°C et +35°C. On constate une variation faible du pourcentage des isomères l'un par rapport à l'autre.

dans CD_3OD

	H ↓	- 40°C	0°C	+ 35°C
A 	4,3	60 %	65 %	77 %
	4,5	40 %	35 %	23 %
B 	4,75	42 %	44 %	47 %
	4,82	58 %	56 %	53 %

b) Influence du solvant

Le solvant fait sentir son influence à la fois sur les déplacements chimiques des différents groupes et sur les pourcentages des isomères cis ou trans.

Signalons toutefois que hors mis quelques cas exceptionnels la variation des isomères reste assez faible de 0 à 10 %.

Nous donnons dans les tableaux n°XIII et n° XIV les résultats pour les groupements OR" et le proton vinylique = C^{H} ainsi que les pourcentages d'isomère cis (déterminés précédemment) dans divers solvants $CDCl_3$, C_6D_6, CCl_4, CDOD à 35°C avec pour référence le T.M.S. Les déplacements sont donnés en ppm.

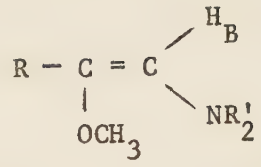
On constate que le benzène hexadeutéré sépare mieux les signaux du proton vinylique des isomères cis et trans, ainsi que les signaux des méthoxys ou des quadruplets éthoxys.

Dans la série méthoxylée le signal vinylique de l'isomères cis n'est pas en général déplacé mais pour l'isomère trans, il est souvent abaissé vers les champs forts.

Une étude dans $CDCl_3$ en fonction du temps a montré que l'équilibre cis - trans n'était pas déplacé.

TABLEAU n°XIII

R.M.N. Différents solvants β-alcoxyénamines



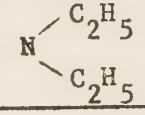
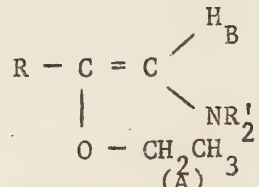
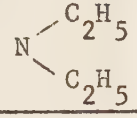
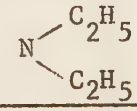
R	NR'_2	Solvant	H_B α	H_B β	OCH_3 α	OCH_3 β	$\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$
C_2H_5		$CDCl_3$	4,76	4,76	3,55	3,45	80
"	"	C_6D_6	4,83	?	3,60	3,30	90
C_5H_{11}		$CDCl_3$	4,76	4,76	3,44	3,55	55
"	"	C_6D_6	4,80	4,81	3,28	3,59	50
C_5H_{11}		$CDCl_3$	4,65	4,42	3,60	3,50	35
"	"	C_6D_6	4,70	4,55	3,60	3,30	39
"	"	CCl_4	4,55	4,35	3,57	3,45	35
"	"	CD_3OD	4,50	4,30	3,52	3,50	40

TABLEAU n° XIV

R/M.N. Différents solvants β-alcoxyénamines



R	NR'_2	Solvant	H_B α	H_B β	q : H_A α	q : H_A β	$\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$
C_2H_5		$CDCl_3$	4,80	4,78	3,85	3,65	30
"	"	C_6D_6	4,80	4,78	3,90	3,65	30
C_2H_5		$CDCl_3$	4,75	4,40	3,85	3,75	50
"	"	C_6D_6	4,70	4,45	3,90	3,50	50
C_5H_{11}		$CDCl_3$	4,80	4,80	3,70	3,60	30
"	"	C_6D_6	4,80	4,78	3,95	3,70	55
"	"	CD_3OD	4,82	4,75	3,80	3,55	53
C_5H_{11}		$CDCl_3$	4,70	4,40	3,85	3,70	25
"	"	C_6D_6	4,72	4,42	?	3,55	25

III - ETUDE PHYSIQUE DES ENAMINES DERIVEES DES α-ALCOXYCETONES

A - Infra rouge

1) La vibration d'élongation de la double liaison qui était déjà complexe avec les dérivés des aldéhydes est encore ici compliquée par le fait que nous avons observé des migrations de la double liaison.

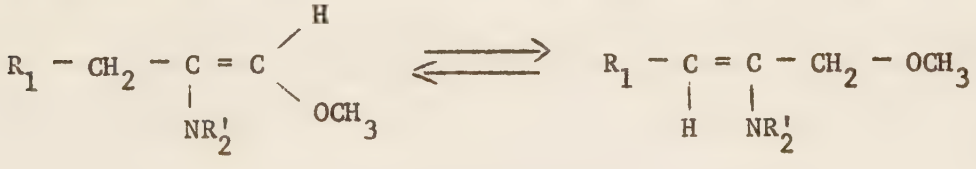
De nombreux épaulements apparaissent dans la bande d'absorption.

- En série aliphatique, la bande principale se situe à 1660 cm^{-1}. Elle est accompagnée d'épaulements à 1640 et 1670 cm^{-1}.

- En série phénylacétique, elle se trouve à 1640 cm^{-1} tandis que pour la série phénylpropionique, l'absorption la plus intense est à 1620 cm^{-1}.

L'abaissement de fréquence observé en série phénylpropionique par rapport à la série aliphatique traduit une migration de la double liaison rendant possible sa conjugaison avec le phényle.

Les spectres ont été tracés en films et dans le chloroforme. Nous n'avons pas observé, en série phénylpropionique de déplacement de l'absorption avec la dilution dans le chloroforme, qui aurait traduit un déplacement de l'équilibre entre les deux formes tautomères suivantes.



2) Nous observons une bande à 700 cm^{-1} et une bande dédoublée à 765 et 775 cm^{-1} pour les termes de la série phénylacétique, ou à 730 et 745 cm^{-1} pour ceux de la série phénylpropionique. La R.M.N. a permis de montrer, pour ces termes la présence des isomères cis et trans.

B - Etude de R.M.N.

1) Résultats

De nombreux auteurs (27) (28) (24) (29) ont montré que les dérivés d'amines secondaires de cétones donnaient lieu à une tautomérie avec migration de la double liaison sur le carbone en β, cette double liaison passant dans la chaîne au lieu d'être en bout de la chaîne aliphatique.

En ce qui nous concerne, les spectres de R.M.N. que nous avons obtenus ne pouvaient pas s'interpréter simplement même en tenant compte d'une isomérie géométrique cis - trans. D'autre part les résultats obtenus par l'ozonolyse de quelques dérivés énamines laissaient, nous l'avons vu, supposer la présence d'un autre constituant que nous avons pu vérifier par la suite.

Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'une tautomérie, par comparaison des spectres obtenus avec les cétones de départ à ceux des dérivés énamines obtenus à partir d'aldéhydes, avec l'appui de l'ozonolyse.

La difficulté d'attribution de chaque signal provient du fait que à chaque tautomère correspondent deux isomères cis - trans. Les spectres sont donc assez complexes et présentent en outre des couplages à distance.

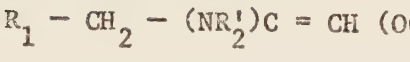
Le problème de l'attribution cis ou trans de chaque isomères se pose donc encore ici.

Notre étude a été faite dans $CDCl_3$ et dans C_6D_6.

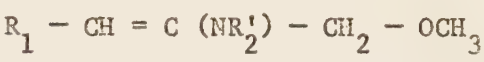
Nous avons pu ainsi attribuer chaque signal à l'isomère correspondant par la comparaison des déplacements dans divers solvants et la mesure des intensités relatives des différents signaux.

Pour être complète, cette étude nécessiterait la mise en oeuvre de composés à substituants ou à chaînes stériquement encombrantes.

Le tautomère normalement attendu sera appelé A.

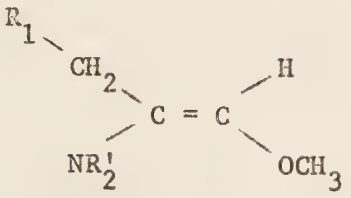


A



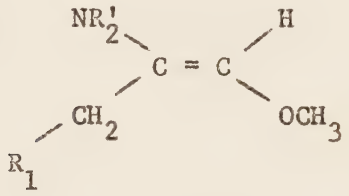
B

A

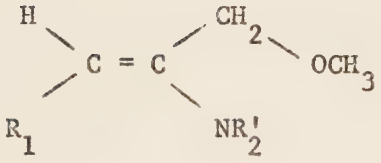


cis

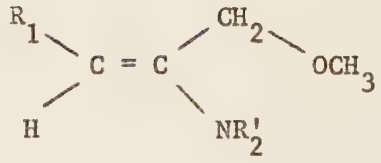
B



trans



B



B

Nous appelons α l'isomère géométrique correspondant au signal du groupement méthoxyle le moins déplacé. On constate qu'à chaque isomère α ou β correspondent un signal vinylique et un massif NR'_2 propre. Nous observons des séries homogènes : le signal vinylique le moins déplacé est toujours associé, pour le tautomère A à l'isomère α et pour le tautomère B à l'isomère β.

Notons que dans le tautomère B le proton vinylique donne naissance à un triplet ($R_1 \equiv CH_3$) ou à un multiplet ($R_1 \equiv C_4H_9$) ou à un singulet ($R_1 \equiv \varphi$) souvent difficile à repérer.

En série phénylpropionique, le tautomère B est prépondérant. Ceci rend impossible l'attribution de quelques signaux de A trop faibles en intensité ou masqués par ceux du tautomère B.

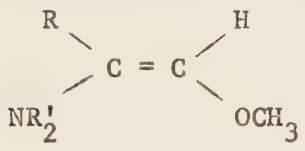
2) Détermination de la structure

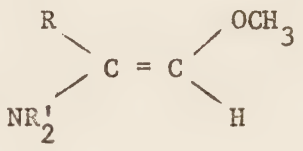
a) Déplacement du signal vinylique

Méthode de PASCUAL (25).

Cette méthode prévoit les déplacements suivants :

1. Tautomère A





Série aliphatique ($R = C_2H_5$, C_5H_n, $\Phi - CH_2$)

$$\delta_{H_{cis}} = 5,27 - 0,26 - 1,31 + 1,18 = 4,88 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_{trans}} = 5,27 - 1,19 - 0,29 + 1,18 = 4,93 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_{trans}} - \delta_{H_{cis}} = 0,05 \text{ ppm}$$

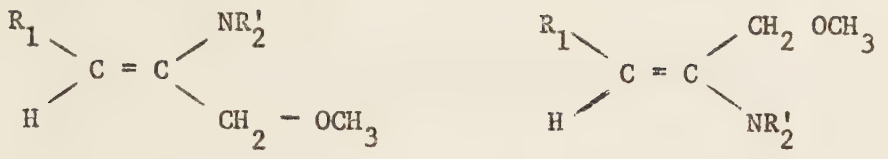
Série phénylacétique ($R = \Phi$)

$$\delta_{H_{cis}} = 5,27 + 0,37 - 1,31 + 1,18 = 5,57 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_{trans}} = 5,27 - 1,19 - 0,10 + 1,18 = 5,16 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_{trans}} - \delta_{H_{cis}} = -0,41 \text{ ppm}$$

2. Tautomère B



Série aliphatique ($R_1 = CH_3$, C_4H_9)

$\delta_{H_{cis}} = 5,27 + 0,44 - 1,31 - 0,26 = 4,14$ ppm

$\delta_{H_{trans}} = 5,27 + 0,44 - 1,19 - 0,30 = 4,22$ ppm

$\delta_{H_{trans}} - \delta_{H_{cis}} = +0,08$ ppm

Série phénylpropionique ($R_1 = \Phi$)

$\delta_{H_{cis}} = 5,27 + 1,37 - 1,31 - 0,26 = 5,05$ ppm

$\delta_{H_{trans}} = 5,27 + 1,35 - 1,19 - 0,30 = 5,13$ ppm

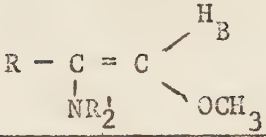
$\delta_{H_{trans}} - \delta_{H_{cis}} = +0,08$ ppm

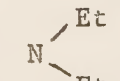
Les déplacements observés (tableaux n°XVI et n° XVII) présentent dans la plupart des cas des écarts de 0,3 à 0,5 ppm par rapport à ceux prévus par la formule de PASCUAL. Les causes possibles de ces variations ont déjà été indiquées (II, B, 1).

b) Déplacement des protons en α de l'azote (NR'_2)

Comme pour les ènamines dérivées des α-méthoxyaldéhydes, nous observons le dédoublement de ces protons, en 2 massifs centrés à 2,5 et à 3,0 ppm en série aliphatique, et à 2,6 et 3,0 ppm en série phénylacétique. Il ne nous a pas été possible de préciser à quel isomère correspondait chacun des signaux.

TABLEAU n° XV

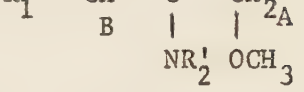
R.M.N. Solvant $CDCl_3$ β-alcoxyénamines tautomère A : 

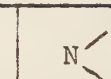
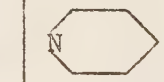
R	NR'_2	H_B α	H_B β	OCH_3 α	OCH_3 β	$N(CH_2)_2$ α	$N(CH_2)_2$ β	$\frac{\alpha}{\alpha+\beta}$ %	$\frac{A}{A+B}$ %	R	$R_1 - CH_2$
C_2H_5		5,30	5,45	3,28	3,50	3,05 à 2,75	2,75 à 2,5	18	77	1,0	q 2,2
C_2H_5		5,30	5,45	3,28	3,50	3,0 à 2,5		11	73	1,0	q 2,2
C_5H_{11}		5,35	5,50	3,28	3,50	3,06 à 2,8	2,80 à 2,5	10	68	0,90	---
C_5H_{11}		5,30	5,55	3,28	3,47	3,0 à 2,5		10	70		---
C_6H_5		5,70	5,70	3,58	3,52	3,10 à 2,92	2,75 à 2,58	48	100	7,65 à 7,15	---
C_6H_5		5,63	5,68	3,56	3,50	3,10 à 2,85	2,70 à 2,52	46	100	7,80 à 7,10	---
C_6H_5		5,70	5,80	3,60	3,50	3,30 à 2,50		50 ?	100	7,65 à 7,10	
$C_6H_5-CH_2$		?	?	3,48	3,52	?	?	26	20	7,4 à 7,2	3,75
$C_6H_5-CH_2$		?	?	3,43	3,50	?	?	32	10	7,4 à 7,2	

$\frac{\alpha}{\alpha+\beta}$ % est le pourcentage de l'isomère α dans la forme tautomère A dont le pourcentage est $\frac{A}{A+B}$ %

TABLEAU n° XVI

R.M.N. Solvant $CDCl_3$ β-alcoxyénamines tautomère B



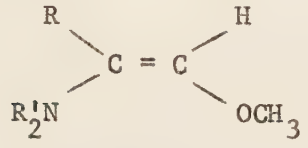
R	R_1	NR'_2	H_B α	H_B β	OCH_3 α	OCH_3 β	 α	β	H_A α	H_A β	% α/(α+β)	% B/(A+B)	R_1
C_2H_5	CH_3		q vers 4,70		3,38	3,42	?	?	3,98	4,00	76	23	d 1,68 J = 7
C_2H_5	CH_3		q vers 4,68		3,40	3,55	?	?	3,98	4,10	60	27	d 1,68 J = 7
C_5H_{11}	C_4H_9		vers 4,55		3,32	3,43	?	?	4,0	?	55	32	---
C_5H_{11}	C_4H_9		vers 4,55		3,32	3,42	?	?	3,95	4,0	55	30	---
C_6H_5-CH_2	C_6H_5		5,73	5,40	3,35	3,39	3,18 à 2,72	2,72 à 2,50	4,08	4,10	73	80	7,28
C_6H_5-CH_2	C_6H_5		5,70	5,55	3,35	3,37	3,2 à 2,8	2,8 à 2,5	4,06	4,08	77	90	7,22

$\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$ % est le pourcentage de l'isomère α dans la forme tautomère B (= migrée) dont le pourcentage est $\frac{B}{A + B}$ %

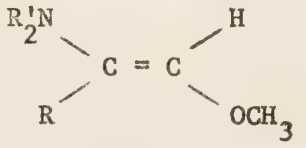
c) Attributions proposées : Considérations stériques

Nous appuyant sur des considérations d'encombrement stérique, nous pouvons pour chaque tautomère A ou B essayer de prévoir l'isomère prépondérant.

1. Tautomère A



isomère cis



isomère trans

La construction des modèles moléculaires S.A.S.M. permet de se rendre compte que l'isomère trans est favorisé.

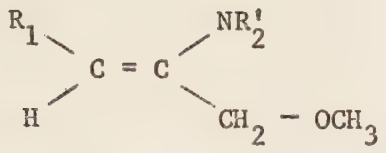
En effet : En série aliphatique ou phénylpropionique, le groupement méthoxyle et le groupement aminé sont les plus encombrants et se placent plus facilement de part et d'autre du plan de la liaison vinylique.

En série phénylacétique, R ou NR'_2 ont sensiblement le même encombrement. Les pourcentages des isomères cis ou trans doivent donc être voisins.

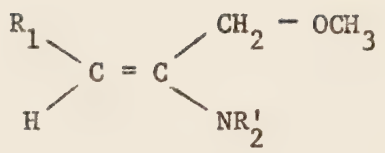
Les résultats expérimentaux montrent que pour R = C_2H_5, C_5H_{11}, $C_6H_5 - CH_2$, l'isomère α a le plus faible poids. Pour R = C_6H_5, l'isomère α représente un pourcentage variable de 46 à 50 % selon les groupements aminés (tableau n° XV).

L'isomère α serait donc l'isomère cis en raisonnant sur des encombrements stériques.

2. Tautomère B



isomère cis



isomère trans

Le groupement aminé NR'_2 est légèrement plus encombrant stériquement que le groupement $- CH_2 - OCH_3$. R_1 et NR'_2 se placeront donc plus facilement en trans. L'isomère trans sera donc d'autant plus important que R_1 sera encombrant.

Les résultats expérimentaux peuvent confirmer notre hypothèse : en effet si $R \equiv C_6H_5 - CH_2$, $(R_1 \equiv C_6H_5)$ on mesure $\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$ = 73 à 77 %. Si $R \equiv C_2H_5$ ou C_5H_{11}, $(R_1 \equiv CH_3$ ou $C_4H_9)$ on mesure $\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$ = 55 à 76 %. (tableau n° XVI).

L'isomère α serait donc ici l'isomère trans.

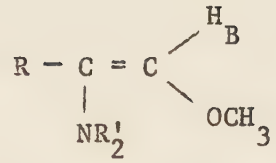
Cette attribution est beaucoup plus difficile puisque la présence de tautomères A et B complique l'interprétation des spectres. D'autres facteurs tels que l'environnement électronique interviennent probablement.

2) Influence du solvant et de la température

a) Influence du solvant (29)

Nous avons reporté dans les tableaux n°XVII et n°XVIII , les signaux obtenus pour différents groupements de façon détaillée, pour plusieurs éléments de la série dans $CDCl_3$ et C_6D_6.

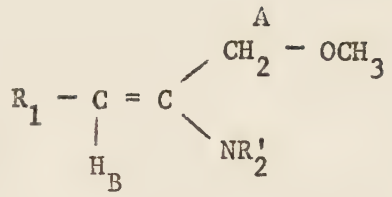
TABLEAU n°XVII

R.M.N. Solvant C_6D_6 β-alcoxyénamines tautomère A : 

R	NR'_2	H_B α	H_B β	OCH_3 α	OCH_3 β	$N(CH_2)_2$ α	$N(CH_2)_2$ β	$\frac{\alpha}{\alpha+\beta}$ %	$\frac{A}{A+B}$ %
C_2H_5		5,25	5,32	3,10	3,22	2,7 à 2,35		15	76
C_2H_5		5,50	5,30	3,18	3,27	2,7 à 2,4		19	73
$C_6H_5-CH_2$		?	?	3,25	3,40	?	?	15	20
$C_6H_5-CH_2$		?	?	3,18	3,40	?	?	20	10

TABLEAU n°XVIII

R.M.N. Solvant C_6D_6 β-alcoxyénamines tautomère B



R	R_1	NR'_2	H_B α	H_B β	OCH_3 α	OCH_3 β	H_A α	H_A β	$N(CH_2)_2$ α	$N(CH_2)_2$ β	$\frac{\alpha}{\alpha+\beta}$ %	$\frac{B}{A+B}$ %	R_1
C_2H_5	CH_3		q vers 4,50		3,0	3,11	3,88		?	?	95	27	d 1,72 J = 7
C_2H_5	CH_3		q vers 4,78		3,0	3,18	3,98	4,1	?	?	64	24	d 1,72 J = 7
C_6H_5-CH_2	C_6H_5		5,60	5,50	2,98	3,02	3,58	3,88	3,2 à 2,55	2,55 à 2,30	69	60	7,15
C_6H_5-CH_2	C_6H_5		5,72	5,60	2,95	3,08	3,57	3,92	3,2 à 2,7	2,7 à 2,30	70	90	7,15

Pour le proton vinylique les déplacements sont faibles aussi bien pour A que pour B (ordre de grandeur : 0,07 ppm).

Pour les protons du méthoxy on remarque un déplacement assez important de l'ordre 0,25 ppm vers le T.M.S. ce qui correspond à un blindage plus important. Les protons en α de l'azote sont également déplacés vers le T.M.S. d'environ 0,2 ppm.

Ceci n'a pas apporté de donnée supplémentaire pour l'interprétation des spectres mais a par contre permis de confirmer, par comparaison, les attributions faites pour les signaux relevés.

Nous avons étudié le méthoxy-1, pipéridino-2 butène-1 et son tautomère dans $CDCl_3$, C_6D_6, CCl_4, CD_3OD,

Ci-dessous nous ne rappelons que les résultats relatifs au proton vinylique du tautomère A, annoncé.

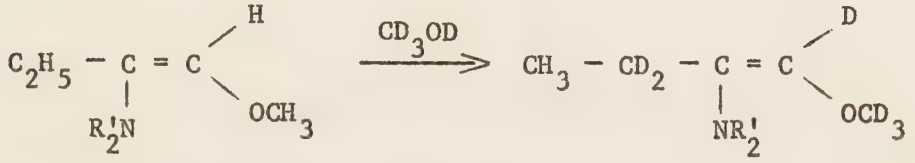
Solvant	$CDCl_3$	C_6D_6	CCl_4	CD_3OD	
δ_α	5,45	5,50	5,40	5,60	5,40
δ_α	5,30	5,30	5,30	5,50	5,30
$\frac{\% \ \alpha}{\alpha + \beta}$	90	85	87	95	95
$\frac{A}{A + B}$ %	73	76	72	70	65

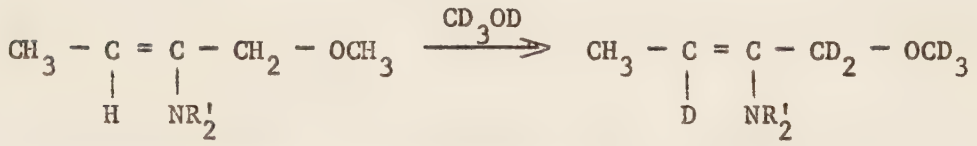
On constate que le solvant n'a pas grande influence sur l'équilibre $A \rightleftharpoons B$ ni sur les équilibres $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$ et $B_\alpha \rightleftharpoons B_\beta$.

Une étude dans $CDCl_3$, en fonction du temps a montré que ces différents équilibres n'étaient pas déplacés.

b) Deutériation

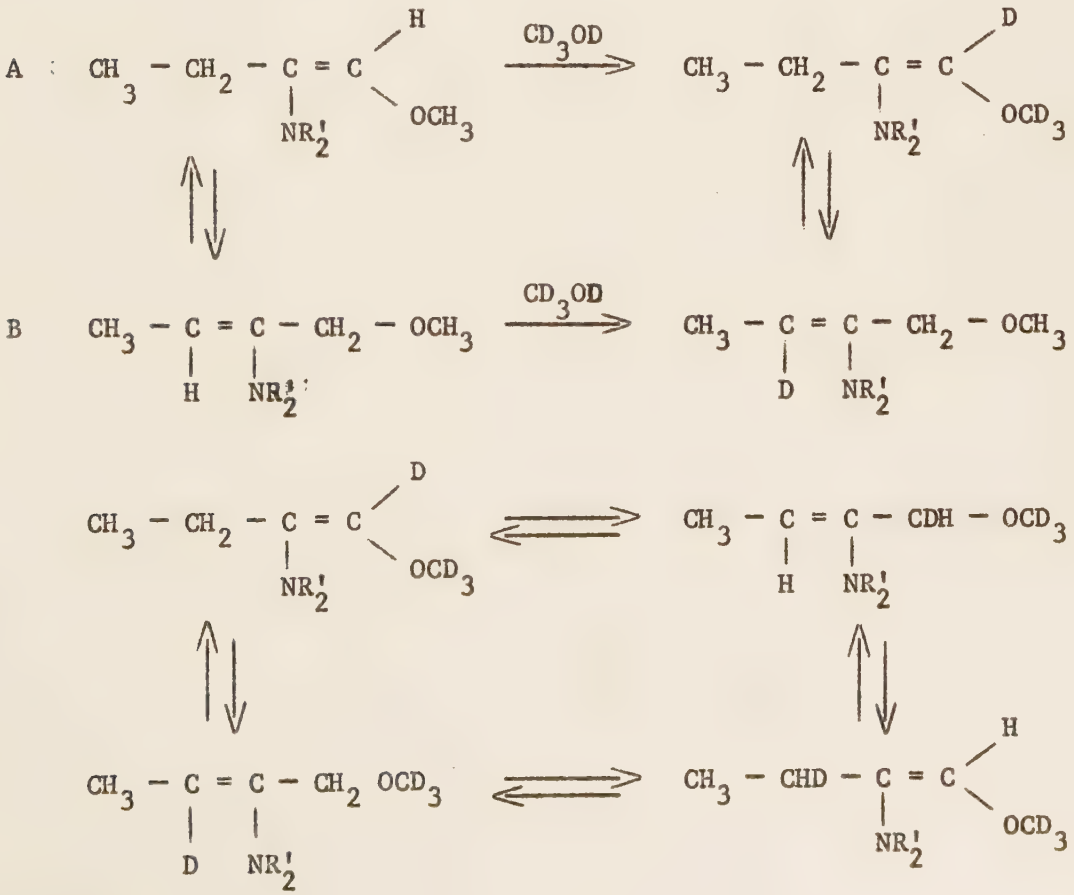
Un contact de 24 h dans CD_3OD échange de nombreux protons du dérivé pipéridiné de la méthoxy-1 butanone-2.





Le méthoxyle est échangé à 40 %.

Le remplacement du CH_2 du radical éthyle ou du CH_2 en α du méthoxyle par CD_2 s'explique par le passage à la forme tautomère B et l'existence d'un équilibre.



De proche en proche, la deutériation peut se faire sauf pour le méthyle du radical aliphatique qui ne participe pas aux équilibres.

Ceci est en accord avec l'existence d'équilibres mobiles entre deux formes tautomères avec le solvant et l'acidité.

c) Influence de la température

Des spectres du méthoxy-1 pipéridino-2 butène-1 ont été faits dans $CDCl_3$, CD_3OD, et à +40°C. Nous n'avons pas constaté de changement dans la position des signaux ni dans les pourcentages des différents isomères par rapport aux spectres tracés à +35°C.

Ou la température n'a réellement pas d'influence, ou le déplacement des équilibres est trop lent, bien que nous ayons pris la précaution de baisser progressivement la température afin de ne pas faire une trempe du système.

C O N C L U S I O N

Nous avons étendu la gamme des aldéhydes et des cétones α-alcoxylés connus.

Nous avons apporté notre contribution à la connaissance du mécanisme de la transposition des aldéhydes α substituées en cétones isomères, sans toutefois avoir pu ni isoler ni synthétiser un intermédiaire présumé.

L'action des amines secondaires sur les aldéhydes et les cétones α-alcoxylés nous a permis de synthétiser deux séries d'ène-amines β-alcoxylés.

Une étude de l'isomère géométrique et de la tautomérie des dérivés aminés de cétones a été menée en R.M.N. et en I.R., ainsi qu'une étude de l'isomérie géométrique des dérivés aminés d'aldéhydes.

Il n'a toutefois pas toujours été possible de faire l'attribution des signaux observés.

Cette étude ne constitue cependant qu'une amorce et son extension permettrait une meilleure connaissance de ces isomères.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

S O M M A I R E

PARTIE EXPERIMENTALE

1er CHAPITRE : α-ALCOXYALDEHYDES et α-ALCOXYCETONES 58

I - PRODUITS DE DEPART 59

1) Aldéhydes α-halogénés 59
2) α-hydroxyacétals 59
3) α-alcoxyacétals 61

II - PREPARATION DES ALDEHYDES α-ALCOXYLES 64

1) Acidolyse par H_2SO_4 dilué 64
2) Acidolyse par HCl dilué 64
3) Formolyse 64

III - PREPARATION DES CETONES-α ALCOXYLEES 67

1) 2) Préparation d'un éther cyané 67
3) Préparation d'une cétone α-alcoxylée 68

IV - ETUDE DE LA TRANSPOSITION DES α-ALCOXYALDEHYDES EN α-ALCOXY-CETONES 70

1) Transposition des aldéhydes α-alcoxylés 70
2) Intermolécularité de la transposition 70
3) Essais de synthèse de dialcoxy-1,2 alcènes 1 73
4) Aperçu sur la cinétique de la transposition 75

2ème CHAPITRE : ETUDE DES DERIVES AMINES DES α-ALCOXYALDEHYDES et DES α-ALCOXYCETONES : β-ALCOXYENAMINES

A - Alcoxy 2 dialkylamino-1 alcènes 1 80

1) Expérience préliminaire 80
2) Synthèses réalisées 80
3) Méthodes utilisées 81
4) Résultats 83
5) Echanges d'amines 86
6) Essais d'échange du groupement alcoxy par une amine ... 88
7) Hydrolyse 88
8) Essais d'ozonolyse 90

B - Alcoxy-1 dialkylamino-2 alcènes-1 91

1) Expérience préliminaire 91
2) Synthèses réalisées 91
3) Méthodes utilisées 92
4) Résultats 93
5) Hydrolyse 94
6) Ozonolyse 96

PREMIER CHAPITRE

α - ALCOXYALDEHYDES

ET

α - ALCOXYCETONES

I - PRODUITS DE DEPART

1) Aldéhydes α-halogénés

Les aldéhydes α-chlorés sont obtenus de façon courante par chloruration dans le chlorure de méthylène entre 0 et 5°C, des aldéhydes correspondants selon la méthode décrite par STEVENS (4).

$$R - CH\ Cl - CHO$$

Aldéhyde chloré	Rdt %	Eb (mm Hg)	IR. γ C=O (cm^{-1})
C_2H_5	39	104/760	1735
C_5H_{11}	73	83/3	1735

REMARQUE : Les rendements sont sensiblement améliorés si en fin de réaction on neutralise la solution par du bicarbonate de sodium avant distillation.

2) α-hydroxyacétals

$$R - CH\ (OH) - CHOR'$$

Nous avons préparé, selon une méthode décrite par STEVENS (5), deux séries d'α-hydroxyacétals. Des acétals diméthyliques et diéthyliques ont été utilisés.

a) Hydroxy-2 diméthoxy-1,1 alcanes

$R - CH\ (OH) - CH\ (OCH_3)_2$

Le chlorure de sodium formé est éliminé par centrifugation. Le sel est lavé à l'éther et le liquide de lavage est joint à la solutio mère.

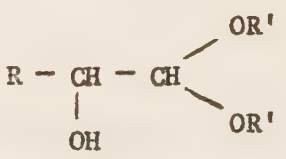
b) Hydroxy-2 diéthoxy-1,1 alcanes

$R - CH\ (OH) - CH\ (OC_2H_5)_2$

Ils sont préparés par la même méthode que les acétals de a) mais le solvant est cette fois l'éthanol.

R	OR'	Rdt %	Eb (mm/Hg)	C th %	H th %	C tr %	H tr %	I.R.
C_2H_5	OCH_3	90	60/15	53,71	10,52	53,7	10,6	massif
C_5H_{11}	OCH_3	94	66/0,6	61,33	11,44	61,2	11,3	v - OH
C_6H_5	OCH_3	73	105/0,5	65,91	7,74	66,0	7,7	à 3500
C_2H_5	OC_2H_5	41	80/15	59,22	11,32	59,1	11,2	
C_5H_{11}	OC_2H_5	54	72/0,4	64,66	11,84	64,6	11,7	" "
C_6H_5	OC_2H_5	55	96/0,4	68,54	8,62	68,4	8,6	

TABLEAU n° IX : hydroxyacétals



R.M.N. - Tableau n° I : partie théorique

Préparation du diéthoxy-1,1 phényl-2, hydroxy-2 éthane

Dans un tricol de deux litres, on introduit lentement en agitant et en refroidissant 25,3 g de sodium dégraissé (1,1 mole) dans 1 litre d'éthanol anhydre. Après la formation de l'éthylate on introduit 154 g d'aldéhyde phénylacétique α-chloré (1 mole). La solution est laissée sous agitation pendant 12 heures. Le chlorure de sodium est ensuite soigneusement éliminé par centrifugation. Le produit brut est séparé des goudrons en distillant avec une colonne simple puis redistillé.

On obtient 117 g de produit de pureté : 98 % (C.P.G.).

REMARQUE : Il n'est pas recommandé de laisser le produit brut à l'air et à la lumière plus de 24 heures. Dans ce cas, les rendements diminuent notablement et peuvent tomber à 10 % lors de la distillation.

3) α-alcoxyacétals

$$R - CH\ (OR'') - CH\ (OR')_2$$

Nous avons essayé de synthétiser des alcoxyacétals homogènes c'est-à-dire des triméthoxy-1,1,2 alcanes et des triéthoxy-1,1,2 alcanes à partir des α-hydroxyacétals correspondants selon STEVENS (OR' ≡ OR")

Aucun triéthoxy-1,1,2 alcane n'a pu être préparé avec le mode opératoire décrit ci-dessous. ($R = C_6H_5$, C_5H_{11}, C_2H_5)

a) Essai de préparation du triéthoxy-1,1,2 phényl-2 éthane ($R = C_6H_5$; $OR' = OC_2H_5$)

Dans un tricol de 250 cm3 muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit 10,9 g (0,052 mole) d'hydroxy-2 phényl-2 diéthoxy-1,1 éthane dans 50 cm3 d'éther anhydre.

On plonge le ballon dans un bain de glace. 1,38 g (0,06 mole) d'hydrure de sodium sont alors ajoutés en agitant. La solution est ensuite ramenée à température ambiante, et l'agitation se poursuit pendant 24 heures. On introduit alors le sulfate d'éthyle : 9,3 g (0,06 mole) et on agite à nouveau pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on constate que le sulfate d'éthyle n'a pas disparu et qu'il n'y a eu aucune modification du chromatogramme de la solution. On porte alors à reflux sans plus de succès.

Des essais analogues ont été conduits pour R = C_2H_5 et R = C_5H_{11}, dans l'éther sans donner plus de résultat.

Un changement de solvant (T.H.F.) ne modifie pas non plus la réactivité.

b) Triméthoxy-1,1,2 alcanes

$R - CH(OCH_3) - CH(OCH_3)_2$ (R = C_2H_5, $_nC_5H_{11}$,)

Des résultats positifs analogues à ceux de KIRRMANN et JOSCHECK ont été obtenus (3).

- Triméthoxy-1,1,2 heptane

62,5 g d'hydrure de sodium (2,72 moles) sont introduits dans un tricol de 2 litres avec 500 cm3 d'éther anhydre. En agitant et en refroidissant on introduit goutte à goutte 412 g (2,35 moles) d'hydroxy -2 diméthoxy-1,1 heptane. On maintient l'agitation pendant 12 heures, puis on introduit lentement le sulfate de méthyle 300 g (2,38 moles) et on agite à nouveau pendant 12 heures. La solution est hydrolysée et neutralisée par une solution d'acide chlorhydrique à 5,0 % lentement, jusqu'à pH 6 pour la phase aqueuse, alors que l'on refroidit le ballon.

Les résultats sont donnés dans le tableau n° VIII.

c) Ethoxy-2 diméthoxy-1,1 alcanes

$R - CH(OEt) - CH(OMe)_2$ $\qquad R = C_2H_5,\ C_5H_{11},\ C_6H_5$

La préparation se fait à partir des hydroxy-2, diméthoxy-1,1 alcanes.

La méthode est identique à celle utilisée en b), en remplaçant le sulfate de méthyle par le sulfate d'éthyle.

Les résultats sont donnés dans le tableau n° X.

TABLEAU n°VIII

α-alcoxyacétals $\qquad R - CH(OR'') - CH(OCH_3)_2$

R''	R	Rdt %	Eb (mm Hg)	C th %	H th %	C tr %	H tr %
CH_3	C_2H_5	79	42/15	56,73	10,88	56,7	10,8
CH_3	C_5H_{11}	78	78/15	63,12	11,65	63,0	11,6
CH_3	C_6H_5	76	112/15	67,30	8,22	67,3	8,2
C_2H_5	C_2H_5	66	58/0,9	59,22	11	59,1	11,1
C_2H_5	C_5H_{11}	68	95/15	64,66	11,84	64,6	11,9
C_2H_5	C_6H_5	54	85/0,9	68,54	8,62	68,4	8,6

R.M.N. - Tableau n° II : partie théorique

II - PREPARATION DES -ALCOXYALDEHYDES

$$R - \underset{\underset{OR''}{|}}{CH} - CHO$$

1) Méthode de KIRRMANN et JOSCHECK

Acidolyse par l'acide sulfurique dilué (3).

Nous ne reviendrons pas sur cette méthode qui est suffisamment exposée. Rappelons que nous ne l'avons utilisée que pour R = C_2H_5 et R" = CH_3.

2) Acidolyse par l'acide chlorhydrique dilué

Il semble que l'acide chlorhydrique utilisé dans les conditions de JOSCHECK donne de meilleurs résultats quant au rendement.

On peut également effectuer l'acidolyse à froid. A 4,0 g ($\simeq 2 \times 10^{-2}$ mole) de triméthoxy-1,1,2 phényl-2 éthane dilué dans 10 cm3 d'éther et refroidi dans un bain de glace, sont ajoutés 5 cm3 d'acide chlorhydrique concentré, et on agite le tout pendant 2 heures. On neutralise la solution au carbonate de sodium et extrait ensuite par addition d'éther, sèché sur $MgSO_4$ et évapore l'éther. On obtient ainsi 0,5 g de produit brut, de pureté 80 % en chromatographie en phase gazeuse, ce qui correspond à un rendement de 12 %.

3) Acidolyse par l'acide formique - Méthode de GORGUES (6)

20,0 g (0,102 mole) de triméthoxy-1,1,2 phényl-2 éthane sont dilués dans 30 cm3 d'éther et refroidis par un bain de glace ; on ajoute 40 cm3 d'acide formique.

Après une agitation en erlenmeyer de deux heures, on neutralise la solution à pH 7, extrait à l'éther, sèche et évapore l'éther. On obtient 13,0 g d'aldéhyde α-méthoxyphénylacétique.

Rendement : 85 %.

Les 6 α-alcoxyaldéhydes ont donc été préparés par cette méthode simple.

Les modes de préparations et les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau n° XI.

La pureté des aldéhydes est toujours supérieure à 95 %. Les rendements indiqués tiennent compte de la pureté du produit distillé.

TABLEAU n° XI

α-alcoxyaldéhydes $R - \underset{\underset{OR''}{|}}{CH} - CHO$

R	R''	m_1 (g)	m moles	m_2 (g)	Rdt %	v (cm3)	v' (cm3)	τ (h)	Eb °C	C th %	C tr %	H th %	H tr %
C_2H_5	CH_3	20,0	0,135	12,3	90	150	200	1	112/760	58,80	57,6	9,86	9,75
C_5H_{11}	CH_3	54,0	0,280	34,7	85	150	200	1	80/15	66,64	66,5	11,18	11,1
C_6H_5	CH_3	20,0	0,102	13,0	85	30	40	1	101/14	71,9	71,9	6,71	6,7
C_2H_5	C_2H_5	12,0	0,075	8,2	95	30	60	5	60/15	62,07	62,0	11,27	11,0
C_5H_{11}	C_2H_5	21,0	0,103	15,2	94	30	60	5	90/15	68,32	67,5	11,46	11,4
C_6H_5	C_2H_5	8,2	0,039	5,8	90	20	40	7	85/0,7	73,08	73,2	7,36	7,3

- Eb : température d'ébullition (°C)/(mm Hg)
- v' : volume d'acide formique R.P. introduit (cm3)
- τ : temps d'agitation (h)
- m_1 : masse d'acétal de départ (g)
- m : nombre de moles d'acétal de départ
- v : volume d'éther (cm3)
- m_2 : masse d'aldéhyde après distillation

R.M.N. - Tableaux n° III et IV
partie théorique

III - PREPARATION DES α-ALCOXYCETONES

De formule générale $R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - O - R''$ elles ont été synthétisées pour $R'' \equiv CH_3$ avec les radicaux R suivants : C_2H_5, C_5H_{11}, C_6H_5, $C_6H_5 - CH_2$, et pour $R'' \equiv C_2H_5$ avec les radicaux R suivants : C_2H_5, C_5H_{11}, C_6H_5.

Ces préparations font appel à une méthode déjà utilisée pour certains termes ($R \equiv C_2H_5$ et $R \equiv C_5H_{11}$; R' étant CH_3) et mise au point par H.R. HENZ et N.E. RIGLER.

La méthode de GAUTHIER (7) (8) fait appel à l'action d'un éther cyané $R'' - O - CH_2 - CN$ sur un magnésien $R - MgX$.

1) Préparation d'un éther cyané

$$CH_3O - CH_2 - CN$$

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique, sont introduits 100,0 g de cyanure cuivreux sec (0,55 mole) et 80,5 g (1 mole) d'éther chlorométhylique du méthanol. On chauffe pour amorcer la réaction puis on contrôle le reflux tout en mélangeant, pendant quatre heures.

On monte ensuite une colonne à distiller et l'on distille à sec.

Le liquide obtenu, 59,5 g (83 % rdt), distille à 118°C sous la pression atmosphérique.

2) Préparation de $C_2H_5 O - CH_2 - CN$: éthoxyacétonitrile

Même méthode que précédemment.

On obtient 68,0 g (80 % rdt) d'un liquide distillant à 133°C sous la pression atmosphérique.

3) Préparation d'une cétone α-alcoxylée

$$C_2H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - OCH_3$$

0,62 mole de magnésien est d'abord préparée dans un tricol de 500 ml muni d'un agitateur et d'un réfrigérant. On ajoute alors, très lentement 29 g (0,41 mole) d'éther cyané préalablement préparé. La quantité d'éther anhydre introduite est au total 350 ml.

Après une nuit, la préparation est hydrolysée par un mélange glace et acide sulfurique concentré introduit très lentement (20 % en eau).

Après séparation des deux phases on extrait plusieurs fois la cétone à l'éther, sèche et évapore l'éther à l'évaporateur rotatif. Enfin le produit est distillé.

On obtient 16,5 g de cétone distillant à 115°C sous la pression atmosphérique (Rdt = 35 %).

L'obtention des cétones pour R = C_2H_5 et C_6H_5 est moins aisée parce que la cétone est soluble en partie dans l'eau dans le premier cas ou parce qu'il y a polymérisation lors de la distillation dans le deuxième cas.

Toutes les cétones ont été préparées par ce procédé.

Les résultats obtenus pour la préparation des cétones sont consignés dans le tableau ci après.

Les rendements indiqués tiennent compte de la pureté qui est toujours supérieure à 95 %.

TABLEAU n°XII

α-alcoxycétones

	OR"	R = C_2H_5	C_5H_{11}	C_6H_5	$C_6H_5 - CH_2$
% C th % C tr	OCH_3	58,78 58,6	66,64 66,5	71,98 71,5	73,15 73,2
% H th % H tr	OCH_3	9,87 9,8	11,18 11,0	6,72 6,7	7,27 7,3
Rdt Eb/mm Hg	OCH_3	36 % 115/760	44 % 78/15	30 % 128/15	35 % 104/15
% C th % C tr	OC_2H_5	62,07 63,1	68,32 70,5	73,08 73,0	—
% H th % H tr	OC_2H_5	11,27 11,3	11,46 12,3	7,36 7,3	—
Rdt Eb/mm Hg	OC_2H_5	40 % 42/13	32 % 88/13	25 % 118/14	—

R.M.N. - Tableaux n° V et VI : partie théorique

IV - ETUDE DE LA TRANSPOSITION DES α-ALCOXYALDEHYDES EN α-ALCOXYCETONES

1) Transposition

En accord avec KIRRMANN et JOSCHECK (3) nous avons vérifié que tous les aldéhydes que nous avons préparés se transposaient en cétones.

A 10 g d'α-méthoxyheptanal placés dans un ballon de 100 cm3 on ajoute 20 cm3 d'HCl R.P. et l'on chauffe à 60°C pendant 1 heure. La solution refroidie est extraite à l'éther et séchée.

L'éther est évaporé et on distille. On obtient 5,1 g de méthoxy heptanone (Rdt : 51 %) distillant à 78°C/15 mm Hg.

$$R - CH\ (OR'') - CHO \xrightarrow{H^+} R - CO - CH_2 - OR''$$

2) Détermination du mécanisme de la transposition

Les essais permettant de prouver que la transposition était intermoléculaire ont été réalisés de la façon suivante :

A une quantité équimolaire de deux aldéhydes $R - \underset{\underset{OR''}{|}}{CH} - CHO$

pour lesquels R et R'' sont différents pour chaque, on ajoute une quantité déterminée d'acide.

		Aldéhydes initiaux				
n°d'essai	Conditions	R	R"	masse	Acide	Solvant
a	à froid (15°C)	C_6H_5 C_5H_{11}	CH_3 C_2H_5	0,726g ($4,9x10^{-3}$mole) 0,697g ($4,3x10^{-3}$mole)	HCl R.P. 200 µl 0,113g	diglyme 100 µl 0,103 g
b	à froid (15°C)	C_6H_5 C_5H_{11}	CH_3 C_2H_5	0,729g ($4,9x10^{-3}$mole) 0,683g ($4,3x10^{-3}$mole)	HCl R.P. 500 µl	acétone 100 µl
c	à froid (15°C)	C_6H_5 C_5H_{11}	CH_3 C_2H_5	0,718g ($4,9x10^{-3}$mole) 0,689g ($4,3x10^{-3}$mole)	HCOOH 800 µl	/
d	chauffé 2 h à 110°C de 25° à 110°C en 1/4h	C_6H_5 C_5H_{11}	CH_3 C_2H_5	0,759g ($5,0x10^{-3}$mole)	CH_3COOH conc. cristallisable 100 µl 0,700 g	/
e	chauffé 2 h à 110°C de 25° à 110°C en 5 mn	C_2H_5 C_5H_{11}	C_2H_5 CH_3	0,575g($4,95x10^{-3}$mole) 0,713g($4,95x10^{-3}$mole)	CH_3COOH cristallisable 100 µl	/

Pour déceler des variations dans la constitution du milieu réactionnel, des injections en chromatographie en phase gazeuse ont été faites toutes les 2 minutes pendant 1/2 heure puis environ toutes les dix minutes.

Le repérage des différentes cétones est fait sur le chromatogramme par rapport à une injection de référence d'un mélange équimolaire des quatre cétones possibles et correspondantes aux aldéhydes de départ, soumises aux mêmes conditions que les essais effectués sur les aldéhydes a, b, c, d, e.

exemple : e)

$C_2H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - OC_2H_5$	0,0819 g	7×10^{-4} mole
$C_5H_{11} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - OCH_3$	0,101 g	7×10^{-4} mole
$C_2H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - OCH_3$	0,0725 g	$7,1 \times 10^{-4}$ mole
$C_5H_{11} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - OC_2H_5$	0,115 g	$7,3 \times 10^{-4}$ mole

Le chauffage simple, pendant 2 heures à 110°C de ces cétones montre qu'il n'y a aucune transformation. L'addition de 14 µl d'acide acétique cristallisable ne change rien, même après chauffage de 2 h à 110°C.

L'échange, s'il existe, lors de la transposition ne se fait donc pas une fois la transposition terminée mais bien pendant.

Or les essais a, b, c ont permis de montrer que les quatre cétones correspondant aux deux aldéhydes de départ étaient présentes.

Les essais d, e, plus concluants ont permis de doser par chromatographie en phase gazeuse (référence : mélange des quatre cétones) les pourcentages des cétones transformées.

Des mesures (à 20 % près) des surfaces de pics ont montré que le taux de transformation était le même pour les deux aldéhydes et que l'on obtenait quatre cétones en proportions équivalentes.

3) Essais de synthèse de dialcoxy-1,2 alcènes-1

Il était intéressant d'essayer d'isoler l'intermédiaire de la transposition aldéhyde - cétone avancé dans la partie théorique ou de le synthétiser par voie indirecte pour étudier sa transformation en cétone correspondante.

Nous n'avons jamais pu observer ni en C.P.G., ni en I.R. l'apparition de pics autres que ceux des aldéhydes ou des cétones dans nos études. Soit que l'intermédiaire n'existe dans le milieu réactionnel que de façon fugace, soit que sa transformation en présence d'acide ou à chaud est rapide et ne permet pas de le déceler.

Des essais ont donc été faits dans le but de réaliser la synthèse de ces composés à partir des α-méthoxy diméthoxy acétals. Plusieurs méthodes ont été utilisées ; aucune n'a donné jusqu'à présent de résultat exploitable.

a) Utilisation d'un acide de Lewis

L'éthérate de trifluorure de bore et le trichlorure d'aluminium ont été utilisés.

- A 1,34 g (10^{-2} mole) d'α-triméthoxy-1,1,2 butane en solution dans 5 cm3 d'éther anhydre sont ajoutés 3,4 g d'éthérate en solution dans 5 cm3 d'éther ; l'erlenmeyer contenant les solutions étant placé dans un bain de glace. Après une agitation de 18 h à température ambiante, la solution est neutralisée jusqu'à pH 7 par de l'ammoniaque R.P. Après extraction à l'éther on sèche et distille.

Essai négatif qui ne conduit qu'à la formation de goudrons.

- A 5,00 g ($2,6 \times 10^{-2}$ mole) d'α-triméthoxy-1,1,2 heptane en solution dans 10 cm3 d'éther anhydre, sont ajoutés peu à peu 3,5 g de trichlorure d'aluminium. La C.P.G. permet de suivre l'évolution de la réaction. Dans une première étape, il se forme de l'α-méthoxy-aldéhyde. Puis très rapidement apparaissent de nombreux pics non identifiables.

L'essai est donc également négatif.

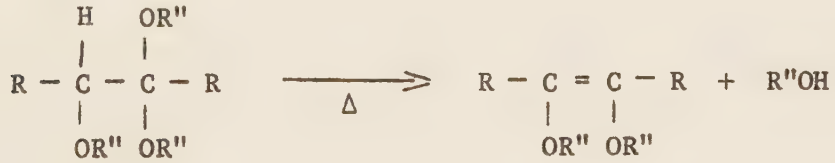
b) Utilisation d'acide minéral H_2SO_4

Les résultats sont analogues aux précédents. On n'obtient que des goudrons.

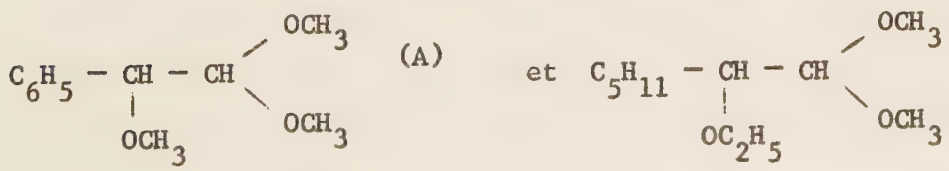
c) Chauffage

De nombreux auteurs indiquent qu'ils ont obtenu des composés renfermant dans la chaîne un groupement ène dialcoxy en α de fonctions différentes mais jusqu'à présent, à notre connaissance, aucune synthèse n'a été réalisée avec ce même groupement ène dialcoxy en bout de chaîne sans l'existence d'une fonction en α supplémentaire.

Ces essais relatent l'utilisation prolongée de chauffage sous une pression et à une température supérieures à celle de distillation d'un gem dialcoxylé.



Nos essais ont été faits ici avec des termes de notre série.



Le chauffage prolongé, à la pression atmosphérique du composé (A) pendant 48 heures ne donne aucun résultat.

L'addition de sulfate acide de potassium dans les proportions et avec la méthode de Horst BAGANZ et K. PRAEFCKE (32) (33) provoque une disparition de 30 % de (A) au profit d'un composé inséparable en C.P.G.

4) Aperçu sur la cinétique de la transposition

Des mesures ont été faites avec l'aldéhyde α méthoxy heptilique pour deux concentrations différentes à température constante et à deux températures différentes.

a) Essais à températures variables

L'évolution des proportions d'aldéhyde et de cétone est constatée par comparaison des surfaces des pics en C.P.G. par rapport à un solvant inactif : le diglyme.

- 500 µl (0,4483 g) d'aldéhyde sont dilués dans 500 µl de diglyme (0,4778 g). On place la solution dans un bain thermostaté à 58°C ; on ajoute alors 15 µl d'acide sulfurique concentré.

Les résultats sont les suivants :

t mn	0	10	15	22	34	47	56	66
% Ald.	104	65,8	57,5	36,5	26,5	20,9	16	11,5

t mn	76	105	115	120	135	147	190	205
% Ald.	10,8	5,5	6,1	6,5	3,7	3,6	3,2	2,9

Courbe C_1 : partie théorique

. temps de demi disparition de l'aldéhyde : 8 mn

. t 3/4 : 37 mn

- A 102°C, pour des proportions identiques, les résultats ont été les suivants :

t mn	0	2	5	10	15	25	42	56
% Ald	95	45,5	23,5	6,0	1,9	1,4	$\simeq$0	0

Courbe C_2 : partie théorique

. temps de demi disparition de l'aldéhyde : 2 mn

. t 3/4 : 3 mn

- A 22°C le temps de demi disparition de l'aldéhyde est supérieur à 24 heures.

b) Essais à concentrations variables en acide

- A 0,720 g d'aldéhyde (5×10^{-3} mole) on ajoute 0,2937 g d'acide acétique R.P. dans 70 µl (0,1631 g) de diglyme (référence).

Les valeurs donnant les variations de concentration d'aldéhyde ou de cétone sont obtenues en calculant les rapports des surfaces des pics $\frac{\text{aldéhyde}}{\text{diglyme}}$ ou $\frac{\text{cétone}}{\text{diglyme}}$.

Les mesures sont faites à 108°C

Concentration en acide : unitaire

Résultats :

t	0	13	20	32	43	60	68	98	104
% Ald	4,18	3,96	3,93	3,82	3,60	3,15	2,83	2,42	2,29
% cétone	0,155	0,185	0,222	0,296	0,370	—	0,500	0,552	0,632

t	110	151	168	194	227	250	277	319	358
% Ald	2,06	1,60	1,24	0,763	0,452	0,204	0,135	0,120	0,008
% cétone	0,682	0,697	0,760	0,785	0,840	0,900	1,01	—	1,10

. temps de demi disparition de l'aldéhyde : 108 mn

Courbe C_3 : aldéhyde

Courbe C_4 : cétone - partie théorique -

- A 0,721 g du même aldéhyde, on ajoute 0,561 g d'acide acétique R.P. dans 70 µl (0,161 g) de diglyme (référence).

Les mesures sont également faites à 108°C.

Concentration en acide x 1,92

Résultats :

t	0	19	25	33	46	56	72	113	123	151
Ald	4,65	4,20	3,43	3,10	2,78	2,42	2,12	1,10	0,96	0,59
étone	——	0,278	0,376	0,400	0,475	0,510	0,540	0,620	0,640	0,685

. temps de demi disparition de l'aldéhyde : 60 mn

Courbe C_5 : aldéhyde
Courbe C_6 : cétone
/
/ partie théorique

D E U X I E M E C H A P I T R E

ETUDE DES DERIVES AMINES DES α-ALCOXYALDEHYDES ET DES α-ALCOXYCETONES :

β-ALCOXYENAMINES

A - Alcoxy-2 dialkylamino-1 alcènes-1

$$R - \underset{\underset{OR''}{|}}{C} = \underset{\underset{NR'_2}{|}}{CH}$$

1) Expérience préliminaire

Dans un tube à essais introduisons 2 cm3 de morpholine préalablement distillée et séchée et versons lentement quelques gouttes (environ 0,5 cm3) d'α méthoxyphénylacétaldéhyde. La réaction est assez vive et nous observons un dégagement de chaleur suffisant pour porter le mélange à 40-50°C, accompagné de fumée et d'une coloration jaune de la solution.

L'observation en C.P.G. aussitôt après montre la présence de 3 pics correspondant à la morpholine, à l'aldéhyde initial et à un composé lourd.

Nous avons ultérieurement montré qu'il s'agissait du méthoxy-2 phényl-2, morpholino-1 éthylène.

2) Synthèses réalisées

Cette étude a été menée de façon systématique avec les trois amines $H - NR'_2$ suivantes : morpholine, pipéridine, et diéthylamine pour les radicaux R - suivants : $- C_2H_5$, $- C_5H_{11}$, $- C_6H_5$, et les groupements alcoxylés OR" = OCH_3 et OC_2H_5.

Nous avons donc mis au point la synthèse de 18 alcoxy-2 énamine-1.

A notre connaissance, tous ces produits sont nouveaux.

3) Méthodes utilisées

Nous allons ci-dessous décrire les trois méthodes que nous avons utilisées pour ces différentes synthèses.

Méthode α

Il s'agit là d'un procédé déjà utilisé par HERR et HEYL (41) pour des synthèses d'ènamines.

Exemple : méthoxy-2 morpholino-1 heptène-1.

On munit un appareil de Dienstark d'un ballon de 100 cm3 et d'un réfrigérant.

2,24 g d'α-méthoxy heptanal (2×10^{-2} mole) sont dilués dans 15 cm3 de benzène anhydre. On y ajoute 2,2 g de morpholine ($2,5 \times 10^{-2}$ mole). Le reflux est maintenu pendant 18 heures.

Le benzène est alors évaporé ainsi que l'amine excédentaire à l'évaporateur rotatif.

Le résidu est distillé à la trompe à eau.

On obtient 2,1 g (soit un rendement de 62 %) d'un liquide jaune pâle.

On recueille 0,4 cm3 d'eau dans le Dienstark ce qui donne un rendement de 100 % lors de la préparation. Les pertes se font donc lors de la distillation.

θ °C/mm Hg : 125 / 20

Cette méthode est générale et applicable à tous les aldéhydes et aux amines exceptée la diéthylamine.

Méthode β

Plus simplement on peut se contenter d'agiter l'α-méthoxy aldéhyde introduit à froid dans l'amine sans solvant.

Dans un erlen contenant 25 cm3 de pipéridine (utilisée comme solvant) et refroidis à 5°C, sont introduits lentement 3,0 g d'aldéhyde méthoxy-2 phénylacétique. Le mélange étant agité, on laisse revenir à la température ambiante et l'on poursuit l'agitation pendant 24 heures.

La pipéridine est ensuite éliminée à l'évaporateur rotatif.

L'ènamine distille à 165°C/15 mm. Le rendement est de 72 % par rapport à l'aldéhyde de départ.

Cette méthode est surtout applicable avec la morpholine ou la pipéridine.

Méthode γ

Lorsque l'on utilise la diéthylamine, de réactivité moindre, on a intérêt, pour améliorer les rendements à opérer à chaud.

Dans un ballon de 25 cm3 sont introduits 2,5 g d'éthoxy-2 butanal et 6 cm3 de diéthylamine. L'amine est portée à reflux pendant 24 heures puis éliminée à l'évaporateur rotatif après que l'on ait séché la solution sur tamis moléculaire 4 Å .

La distillation fournit un rendement de 35 %.

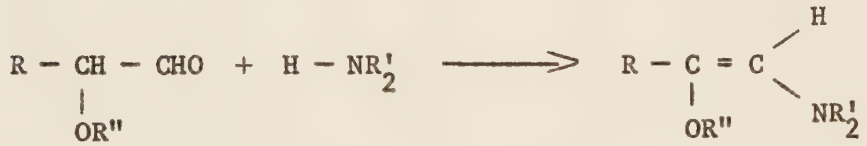
θ Eb : 40°C/1,5 mm.

4) Résultats

Nous indiquons dans les tableaux n°IXX et n° XX les analyses centésimales, la température d'ébullition (°C/mm Hg), le rendement obtenu par rapport à l'aldéhyde pour la ou les méthodes indiquées.

En I.R. nous signalons la vibration correspondant à la liaison vinylique dissymétrique.

Les résultats de R.M.N. sont donnés et exploités dans la partie théorique. (Tableaux n° VII et IX)



Les trois méthodes donnent les mêmes résultats du point de vue chimique.

L'étude de R.M.N. montre (cf. partie théorique) que l'on est cependant en présence d'un mélange de stéréoisomères cis - trans.

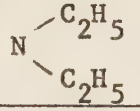
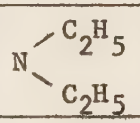
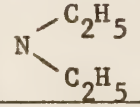
La C.P.G. utilisée dans les conditions indiquées au préambule ne montre qu'un seul pic.

Tous les produits indiqués ont été obtenus avec une pureté toujours supérieure à 95 %.

Les impuretés restant sont essentiellement constituées par de l'amine (surtout avec la morpholine), de l'aldéhyde, et de la cétone qui n'ont pu réagir.

TABLEAU n° IXX

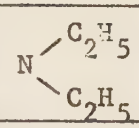
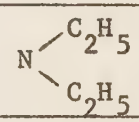
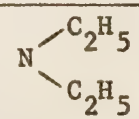
$OR'' = OCH_3$ β-alcoxyénamines $R-C(OCH_3)=CH-NR'_2$

R	NR'_2	Eb	Rdt %	Analyses % C calc	% C tr	% H calc	% H tr	% N calc	% N tr	I.R. C = C	méthode(s) *
C_2H_5		95/15	85	63,13	64,1	10,00	9,8	8,18	8,1	1685	α, β
C_2H_5		85/15	80	70,96	71,0	11,32	11,2	8,28	8,3	1682	β
C_2H_5		55/15	42	68,74	68,6	12,18	12,2	8,91	8,9	1680	β, γ
C_5H_{11}		125/20	50	67,56	67,6	10,87	10,8	6,57	6,5	1678	α, β, γ
C_5H_{11}		125/15	60	73,88	73,8	11,92	11,9	6,63	6,7	1680	α, β
C_5H_{11}		97/15	48	72,30	72,3	12,64	12,5	7,03	7,0	1670	β, γ
C_6H_5		135/0,5	65	71,20	71,3	7,82	7,8	6,39	6,4	1655	α, β, γ
C_6H_5		165/15	72	77,38	77,9	8,81	8,8	6,45	6,5	1650	β
C_6H_5		157/15	45	76,1	76,1	9,33	9,4	6,82	6,8	1650	γ, β

* Les rendements indiqués sont ceux obtenus avec la meilleure méthode soulignée : ex α

TABLEAU n° XX

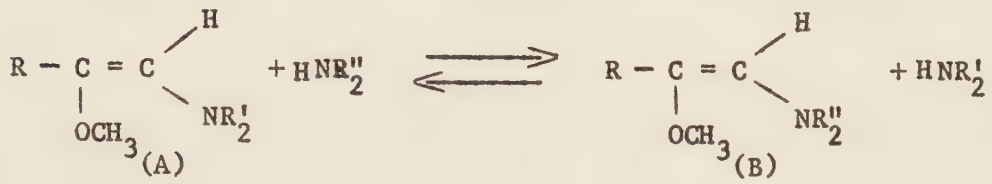
$OR'' = OC_2H_5$ β-alcoxyénamines $R - C = CH$ (avec NR'_2)

R	NR'_2	Eb	Rdt %	Analyses						I.R.	méthode(s)
				% C calc	% C tr	% H calc	% H tr	% N calc	% N tr	C = C	
C_2H_5		65/2	40	64,83	64,7	10,34	10,3	7,56	7,5	1670 épaul. 1660	β, γ
C_2H_5		75/2,5	58	72,08	72,0	11,55	11,5	7,64	7,6	1670 épaul. 1660	γ
C_2H_5		40/1,5	35	70,12	69,8	12,36	12,4	8,18	8,2	1670 épaul. 1660	γ
C_5H_{11}		106/2	71	68,68	68,8	11,08	10,9	6,16	6,2	1670 épaul. 1690	γ, β
C_5H_{11}		99/1,5	70	74,61	73,9	12,08	12,1	6,22	6,3	1670 épaul. 1690	γ
C_5H_{11}		80/1,5	60	73,18	73,1	12,76	12,8	6,57	6,5	1680 épaul. 1690	β, γ
C_6H_5		126/3	21	72,07	72,0	8,21	8,1	6,00	6,0	1650 1680	β, γ
C_6H_5		120/2	32	77,88	79,8	9,15	9,0	6,05	6,1	1650 1685	γ
C_6H_5		110/1,2	31	76,66	76,6	9,65	9,4	6,39	6,5	1650 1675	γ

Le dosage d'azote a été refait pour certains produits à titre de vérification.

5) Echanges d'amines (12), (13), (14), (15)

A partir d'ènamine-1 méthoxy-2 nous avons réalisé quelques échanges de l'amine déjà fixée par d'autres amines secondaires.



a) Avec le diéthylamino-1 méthoxy-2 styrène, les substitutions ont été effectuées totalement par la morpholine, la pipéridine, et la pyrollidine. La C.P.G. montre la disparition de (A) au profit de (B) Des spectres de R.M.N. sur le produit brut ont pu être tracés ainsi que les spectres I.R. qui correspondent bien aux β-méthoxyénamines attendus.

100 µl de diéthylamino-1 méthoxy-2 styrène sont placés dans un ballon de 2 cm3 avec 500 µl de morpholine. On porte à reflux pendant 2 heures.

La solution est alors injectée en C.P.G. La substitution est totale. On obtient le morpholino-1 méthoxy-2 styrène.

Avec le même produit de départ et la pipéridine comme amine d'échange, l'analyse a été faite et fournit les résultats suivants :

% N tr : 6,6 % ; % N th : 6,5 %.

b) Toutefois les réactions d'échanges sont limitées par la réactivité de l'amine. En effet quel que soit le radical R, les échanges ne se font totalement que dans le sens suivant, dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'expérience décrite, avec des temps variant entre 2 et 4 heures : diéthylamine échangée par la pipéridine échangée par la morpholine,totalement.

Diéthylamine ⟶ pipéridine ⟶ morpholine

Diéthylamine ⟶ pyrollidine ⟶ morpholine

Nous avons essayé d'effectuer la substitution de la morpholine. 50 µl de morpholino-1 méthoxy-2 styrène sont mis dans 500 µl de pyrrolidine à reflux pendant 18 heures.

On constate qu'il reste en C.P.G. 40 % d'énamine initiale. Le chauffage est alors poursuivi pendant deux jours sans variation. L'équilibre est donc atteint.

La pipéridine donne des résultats voisins. Seuls 60 % d'amine sont également substitués.

En résumé

morpholine ⟶ pyrrolidine (60 %)

morpholine ⟶ pipéridine (60 %)

pipéridine ⟶ diéthylamine (20 %)

c) Réactivité lors de la synthèse

Méthode β décrite au § A - 3.

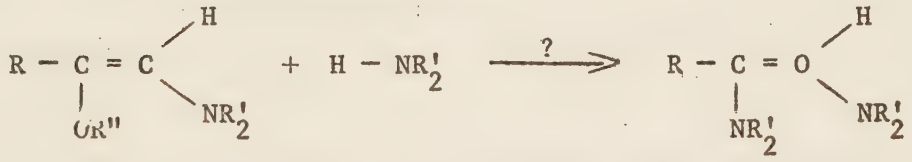
Nous préparons 25 cm3 d'un mélange de pipéridine contenant 5 % de morpholine et nous introduisons à froid 1,25 g d'aldéhyde méthoxy-2 phénylacétique ($8,2 \times 10^{-3}$ mole). La quantité de morpholine est donc suffisante pour effectuer une réaction complète puisqu'on en a $8,5 \times 10^{-3}$ mole

Après le temps de contact de 24 heures, la solution est injectée en C.P.G. puis distillée. (165 - 175°C/15 mm).

Un spectre de R.M.N. est tracé. Ce dernier montre la présence de deux produits facilement identifiables. Le méthoxy-2 morpholino-1 styrène et le méthoxy-2 pipéridino1styrène. Les proportions mesurées soit par le rapport des protons vinyliques ou soit par l'intégration des différents groupements sont respectivement de 60 % pour le premier et de 40 % pour le second et concordent avec l'analyse en C.P.G.

Ceci montre bien la différence de réactivité des amines et que les échanges d'amines sont liés non pas à la concentration mais à la basicité de l'amine.

6) Essais d'échange du groupement alcoxy par une amine



Tous les essais effectués avec OR" ≡ OCH_3 ou OC_2H_5 et toutes les amines que nous avons couramment utilisées se sont montrés infructueux.

Ces essais ont été conduits à chaud en introduisant la β-méthoxyénamine dans l'amine correspondante, à reflux.

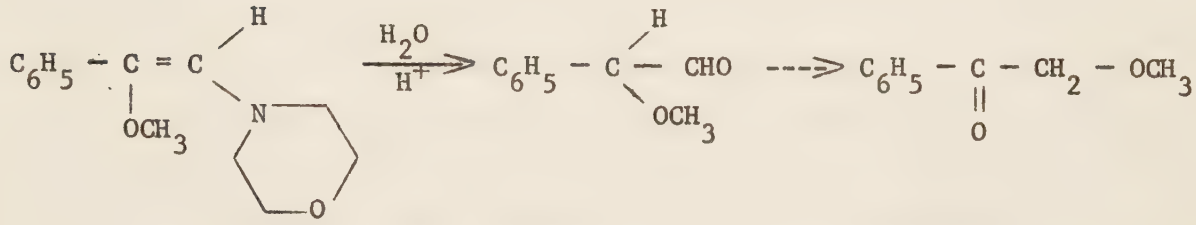
7) Hydrolyse

Une prise d'essai de β-alcoxyénamine est placée à température ordinaire dans une solution à 20 % d'acide chlorhydrique. L'hydrolyse est immédiate.

On extrait les produits d'hydrolyse trois fois par de l'éther. La phase aqueuse est neutralisée par Na_2CO_3 puis extraite trois fois par l'éther.

La solution éthérée est concentrée et séchée sur tamis moléculaire. Nous avons ainsi vérifié en C.P.G. qu'une β-méthoxyénamine redonnait l'aldéhyde α méthoxylé de départ et la cétone d'isomérisation correspondante.

- Hydrolyse du morpholino-1 méthoxy-2 styrène



50 µl de β-méthoxyénamine sont introduits dans 1 cm3 d'acide chlorhydrique à 20 %.

La C.P.G. montre que la solution éthérée concentrée renferme un mélange de 80 % d'aldéhyde et de 20 % de cétone.

La présence de la cétone s'explique par la transposition de l'aldéhyde en milieu acide en cétone correspondante.

Le spectre I.R. de la solution brute montre des bandes d'absorption à 1720 et 1740 cm^{-1} caractéristiques.

- Hydrolyse du pipéridino-1, méthoxy-2, heptène 1.
On obtient 90 % d'aldéhyde et 10 % de cétone.

Mêmes proportions de départ, que précédemment.

- Le morpholino-1, méthoxy-2 heptène a également été hydrolysé : résultats conformes aux précédents.

8) Essais d'ozonolyse

- Un courant d'ozone circule pendant une heure dans une solution de chloroforme (5 cm3) contenant 300 µl ($1,3 \times 10^{-3}$ mole) de morpholino-1 méthoxy 2 heptène 1. Le tube contenant la solution est constamment refroidi à -60°C. On introduit alors 3 cm3 d'eau, 0,2 g de sulfite de sodium et 3 cm3 de méthanol pour décomposer les ozonides. Le mélange est décanté ; la phase aqueuse est extraite au chloroforme et séchée sur $MgSO_4$.

L'ester et la formylemorpholine de coupure ayant été préparés au préalable, on en réalise un mélange à 50 % que l'on injecte aussitôt en C.P.G. et dont on trace le spectre I.R. dans le chloroforme.

La solution contenant des produits de coupure est injectée en C.P.G. (0,01 µl) et son spectre I.R. est tracé.

La comparaison des spectres I.R. et des chromatogrammes prouve que l'on est bien en présence d'un mélange de formylemorpholine et de benzoate de méthyle.

On constate en I.R. deux bandes d'absorption à 1680 et 1730 cm^{-1}.

- D'autres essais d'ozonolyse ont été conduits avec 100 µl de morpholino-1 méthoxy-2 styrène dans 5 cm3 de $CHCl_3$ et avec 100 µl de pipéridino-1 méthoxy-2 butène 1 dans 5 cm3 de chloroforme.

B - Alcoxy-1 dialkylamino-2 alcènes-1

$$R - C = CH$$
$$\quad | \quad \backslash$$
$$\quad NR'_2 \quad OR''$$

Nous avons vu dans la partie théorique (R.M.N.) que les spectres ne pouvaient s'interpréter qu'en admettant l'existence d'un tautomère $R_1 - C^{H} = C - CH_2 - NR'_2$ ou $R \equiv R_1 - CH_2$. Nous conviendrons dans la suite, sauf indication contraire, d'appeler alcoxyénamine le mélange des deux tautomères dont les propriétés ne diffèrent qu'à l'examen des spectres de R.M.N. et à l'ozonolyse tout en sachant que nous sommes en présence d'un mélange.

1) Expérience préliminaire

Dans un tube à essais nous introduisons 2 cm3 de morpholine distillée et séchée et 0,5 cm3 d'aldéhyde méthoxy-2 phénylacétique.

Après un contact de 2 jours la solution est injectée en C.P.G. : l'aldéhyde ne réagit pas. Le même essai réitéré dans l'amine à reflux reste négatif mais l'introduction de 0,5 g de tamis moléculaire 4 Å dans la solution maintenue à reflux pendant 4 heures provoque la formation de la méthoxy énamine attendue.

2) Synthèses réalisées

L'étude a été réalisée systématiquement avec les deux amines H NR'_2 suivantes : morpholine, pipéridine pour les radicaux R — suivants : — C_2H_5, — C_5H_{11}, — C_6H_5 et le groupement alcoxy — OR" = OCH_3.

Un essai a été fait pour la diéthylamine.

Ces synthèses ont donc été mises au point pour 7 β-méthoxy-énamines, composés nouveaux.

3) Méthodes utilisées

Deux méthodes sont possibles dont une donne, simplement, des résultats meilleurs.

Méthode α

Il s'agit d'une méthode mise au point par WHITE et WEINGARTER (19) et utilisée par J. L. KLEIN (20) pour la synthèse d'ène diamines. On opère sous atmosphère d'azote.

Dans un erlenmeyer on introduit 1,5 g (10^{-2} mole) de cétone α méthoxy phénylacétique dans 5 cm3 de benzène anhydre puis 0,95 g de tétrachlorure de titane (5×10^{-3} mole). L'opération se fait à froid (bain de glace) et sous courant d'azote en agitant mécaniquement et en poursuivant cette agitation pendant 2 jours à température ordinaire.

Le précipité est lavé au benzène ; le filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif et distillé.

θ°C = 155/1 mm - On obtient 0,45 g de β-méthoxyénamine

(Rdt : 29 %)

Méthode β

Cette méthode avec laquelle nous avons fait les essais préliminaires n'est toutefois pas applicable avec la diéthylamine. Le point d'ébullition de cette dernière n'étant pas assez élevée, il faudrait alors opérer dans une bombe.

A 2 g de méthoxy 1 butanone 2 contenus dans un ballon de 25 cm3 muni d'un réfrigérant sont ajoutés 1,5 g de tamis moléculaire 4 Å et 4 cm3 de pipéridine séchée.

L'ensemble est porté à reflux pendant 24 heures. La solution est filtrée pour récupérer les tamis qui sont lavés à l'éther anhydre. La solution de lavage est jointe au filtrat. On élimine l'éther et la pipéridine à l'évaporateur rotatif. La distillation fournit 1,5 g d'un produit(Rdt = 45 %)distillant à 70°C/1,8 mm.

L'I.R. (vibration C = C . 1660 et 1690 cm^{-1}) et la R.M.N. permettent d'assurer qu'il s'agit bien de l'énamine attendue (nous rappelons qu'il s'agit en fait d'un mélange de tautomères). Les temps de chauffage varient de 24h à 120h.

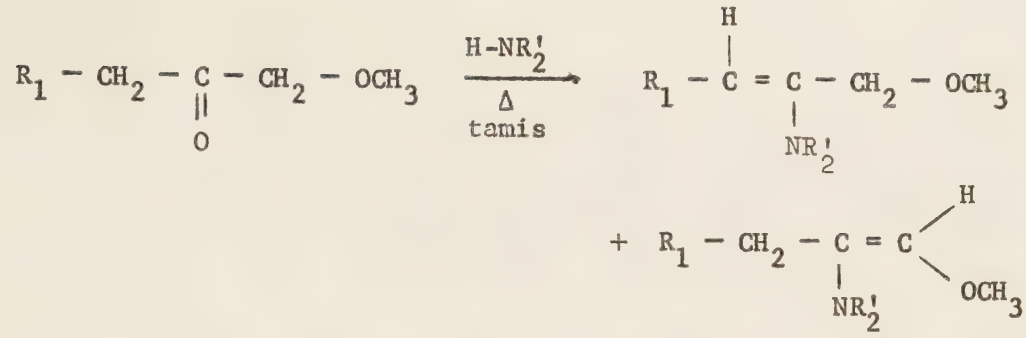
4) Résultats

Dans le tableau n° XXI sont indiqués les analyses centésimales, la température d'ébullition (°C/mm Hg), le rendement obtenu par rapport à l'aldéhyde par la méthode β. En I.R. nous donnons la bande de vibration de la liaison vinylique des deux formes tautomères.

Les résultats de R.M.N. sont donnés et exploités dans la partie théorique. Signalons cependant qu'il existe deux formes isomères cis - trans pour chaque forme tautomère énamine.

La C.P.G. utilisée dans les conditions indiquées au préambule montre toujours un seul pic quelle que soit la colonne utilisée ou la température.

Ces énamines ont été obtenues avec une pureté supérieure à 97 %. L'impureté restant étant souvent la cétone de départ qui n'a pas réagi.



5) Hydrolyse

Une prise d'essai de β-méthoxyénamine est placée à température ordinaire dans une solution à 20 % d'acide chlorhydrique. L'hydrolyse est immédiate. Les produits de l'hydrolyse sont extraits à l'éther. La phase aqueuse est neutralisée par Na_2CO_3 et extraite à l'éther.

La solution éthérée est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée à l'évaporateur rotatif. La C.P.G. permet de vérifier que l'énamine a disparu et redonne la cétone correspondante de départ.

- Hydrolyse du 2 pipéridino-1 méthoxy butène 1

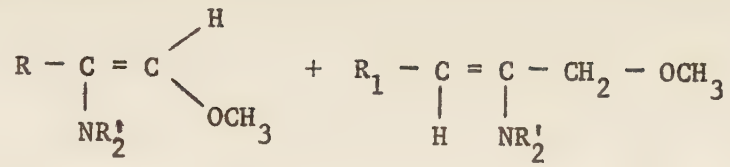
A 50 µl de β-méthoxyénamine est ajouté 1 cm3 d'acide chlorhydrique à 20 %.

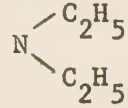
La solution éthérée d'extraction est injectée en C.P.G. et permet de déceler la cétone de départ, par injections comparées.

Le spectre I.R. montre une bande intense d'absorption à 1720 cm^{-1}

TABLEAU n° XXI

β- alcoxyénamines



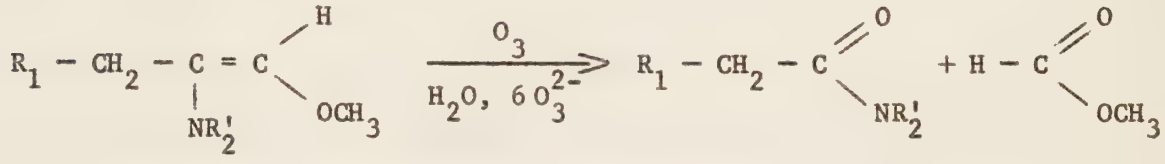
R	NR'_2	Eb	Rdt	Analyses						I.R. C = C	méthode(s)
				C % calc	C % tr	H % calc	H % tr	N % calc	N % tr		
C_2H_5		80/1,8	41	63,13	64,0	10,00	10,1	8,18	8,2	1655 épaul. m	β
C_2H_5		70/1,8	45	70,96	69,8	11,32	11,2	8,28	8,2	1660-90 m	β
C_5H_{11}		102/1,5	37	67,56	67,5	10,87	10,9	6,57	6,6	1665 - 1670 m	β
C_5H_{11}		95/1,5	40	73,88	73,9	11,92	11,8	6,63	6,6	1660 - 1670 m	β
C_6H_5		130/1,5	46	71,20	71,0	7,82	7,9	6,39	6,3	1642-80 m	α, β
C_6H_5		132/1,8	62	77,38	78,2	8,81	8,8	6,45	6,4	1642-80 m	α, β
C_6H_5		130/1,8	4	76,05	76,1	9,33	9,3	6,82	6,6	1642 m	α
C_6H_5-CH_2		147/1,8	32	72,07	72,6	8,21	8,3	6,00	6,0	1620-70 m	β (I.R.film et $CHCl_3$)
C_6H_5-CH_2		140/1,8	30	76,66	78,0	9,65	9,2	6,39	6,1	1620-70 m	β (I.R.film et $CHCl_3$)

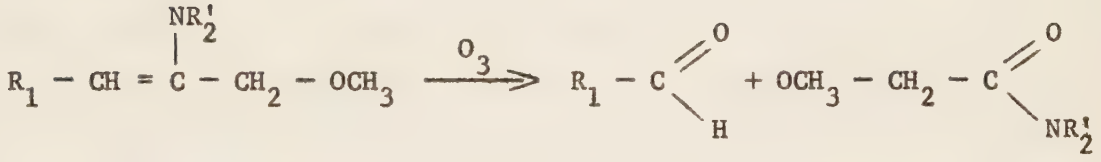
6) Ozonolyse

La méthode d'ozonolyse a déjà été décrite § A - 6.

Cette ozonolyse a été pratiquée sur l'énamine butylique et sur l'énamine phénylpropionique, l'amine étant la pipéridine.

Elle a permis de montrer l'existence certaine du tautomère normalement attendu et l'existence possible et probable du tautomère avec liaison vinylique migrée. L'ozonolyse ne serait cependant pas suffisante pour affirmer l'existence du tautomère non normalement attendu.





La vérification de l'identité des composés de coupure avec les produits de référence a été faite en C.P.G. mais est incertaine. Il existe en effet de nombreux pics dans le chromatogramme.

B I B L I O G R A P H I E

(1) A. KIRRMANN, L. DUHAMEL, P. DUHAMEL ; Bull. Soc. Chim., 1966, 1732

(2) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL ; Bull. Soc. Chim., 1969, 1999

(3) A. KIRRMANN et H.I. JOSCHECK ; Bull. Soc. Chim., 1963, 1681

(4) (5) C.L. STEVENS, E. FARKAS et B. GILLIS ; J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2695

(6) A. GORGUES ; C.R.A.S., 1967, 265, 1130, C

(7) H.R. HENZ et N.E. RIGLER ; J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1350

(8) A. KIRRMANN et H.I. JOSCHECK ; Angew. Chem., 1955, 55, 301

(9) G. OPITZT et A. GRIESINGE ; Am. Chem., 1963, 665, 101

(10) E.J. STAMHUIS et W. MAAS ; J. Org. Chem., 1963, 28, 595

(11) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, H. MALANDAIN et D. LEFEVRE ; Bull. Soc. Chim, 1967, 4642

(12) H. FINCH, E.A. PETERSON et S.A. BALLARD ; J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2016

(13) M.F. FEGLEY, N.M. BORTNICK et C.H. MAC KEEVER ; J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 4140

(14) A. HALLEUX et H.G. VIEHE ; J. Am. Chem. Soc., 1968, 1726

(15) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et G. PLE ; Bull. Soc. Chim., 1968, 4423

(16) (22) P. SIRET ; Thèse Doct. Ing., Rouen, 1969

(17) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, J.L. KLEIN et A. JARRY ; Bull. Soc. Chim., 1969, 3883

(18) D.Y. CURTIN, E.J. GRUBBS et C.G. MAC CARTY ; J, Am. Chem. Soc., 1961, 83, 3474

(19) H. WEINGARTEN et W.A. WHITE ; J. Org. Chem., 1966, 31, 4041

(20) J.L. KLEIN ; Thèse Doct. Ing., Rouen, 1970

(21) (28) R. JACQUIER, C. PETRUS et F. PETRUS ; Bull. Soc. Chim., 1966, 2845-48

(23) W. WILLIAMSON ; Tetrahedron, 1958, 3, 314

(24) S. DANUHERFSKY et M.F. FELDMANN ; Tetrahedron Lett., 1965, 1131

(25) C. PASCUAL, U.E. MATTER, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON, S. STERNHELL, Tetrahedron, 1969, 25, 691-97

(26) S.W. TOBEY et Collaborateurs ; J. Org. Chem., 1969, 34, 1281

(27) D. POCAR, G. BIANCHETTI, P. FERRUTI ; Gazz. Chim. Ital., 1967, 97-1, 597

(29) G. BIANCHETTI, D. POCAR, R. STADIE ; Gazz. Chim. Ital., 1970, 100, 726

(30) GAUTHIER ; Ann. Chemie, 1909, 16, 289

(31) A. KIRRMANN et F. DRUESNE ; C.R.A.S., 1964, 259

(32) HORST BAGANZ et K. PRAEFCKE ; Ber., 1963, 2666-69

(33) S.M. MAKEN et S.D. GABLONOVSKAYA ; J. Org. of U.R.S.S., 1969, 1696

(34) NEDER et H. KRESSIN ; Liebigs Ann., 1967, 707, 1-6

(35) R.W. HOFFMAN et U. BRESSEL ; Angew. Chem., 1967, 6, 808

(36) NEDER et K. LAMANN ; Tetrahedron Lett., 1966, 44, 5380

(37) A. KIRRMANN, R. FREYMANN ; Bull. Soc. Chim., 1961, 1238
et P. DUHAMEL

(38) Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists ; Edit D.W. Mathieson

(39 L.J. BELLAMY ; The infrares spectra of complex molecules ; Methuen and Co, LONDON, 2nd Ed., 1958

(40) PASCUAL, J.M. MEER et H. SIMON ; Helv. Chim. Act 1966, 49, 164

(41) HERR et HEYL ; J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3627 ; 1953, 75, 1918 ; 1956, 78, 430

TABLE DES SPECTRES

a) infra-rouge b) résonance magnétique nucléaire

I a-b : morpholino-1 méthoxy-2 phényl-2 éthylène

II a-b : diéthylamino-1 méthoxy-2 heptène-1

III a-b : méthoxy-1 morpholino-2 butène-1 (A)
méthoxy-1 morpholino-2 butène-2 (B)

IV a-b : méthoxy-2 pipéridino-1 phényl-1 éthylène

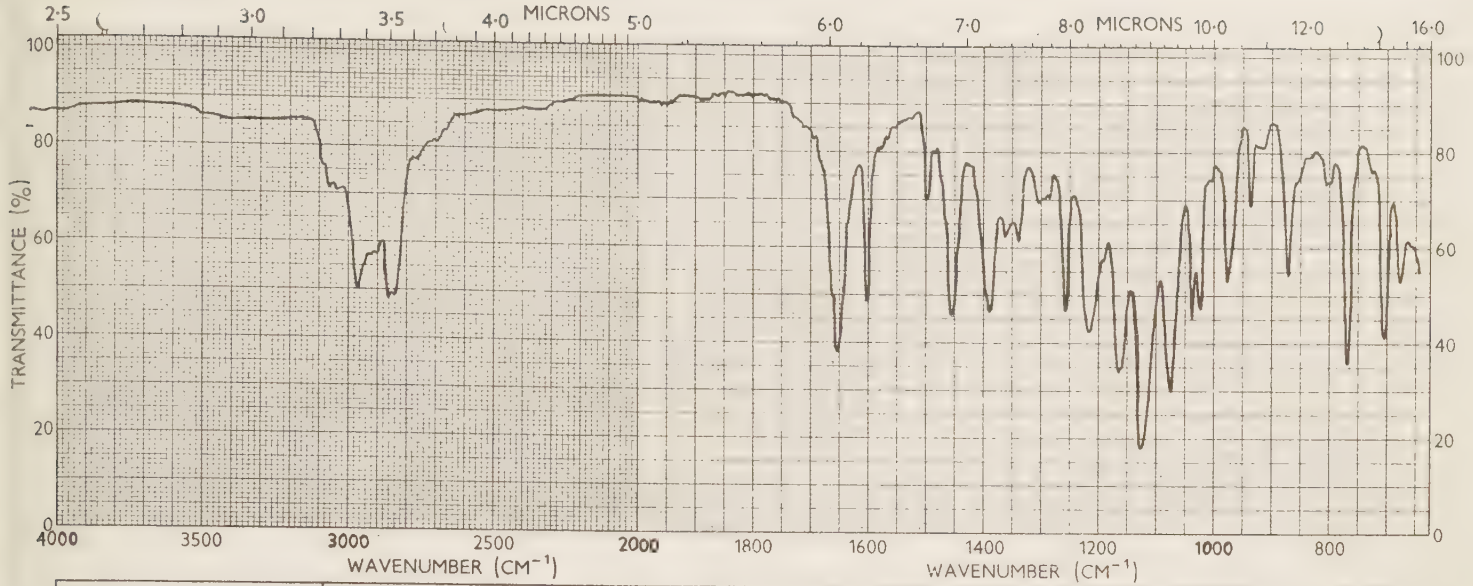
V a-b : pipéridino-1 benzyl-1 méthoxy 2 éthylène (A)
phényl-1 pipéridino-2 méthoxy-3 propène-1 (B)

VI a-b : diéthylamino-1 éthoxy-2 heptène-1

X a-b : bis méthoxy-1,1 méthoxy-2 phényl-2 éthane

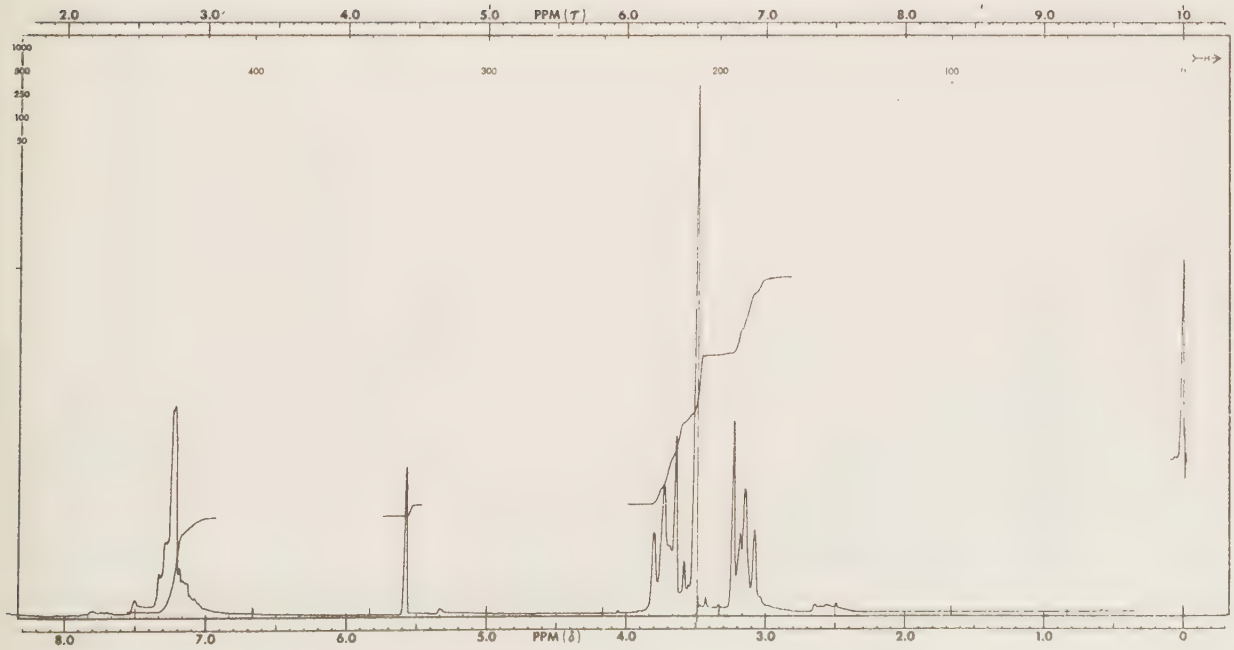
XI b : éthoxy-2 phényl-2 éthanal

VIII a-b : méthoxy-1 butanone-2

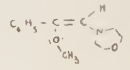


SAMPLE	SOLVENT	SCAN SP	SAMPLE PM1 Ia	SOLVENT ~	SCAN SPEED M	OPERATOR MS	No.
	CONC.	SLIT		CONC. ~	SLIT N	DATE 30-4-70	
	CELL PATH	REMARKS		CELL PATH ~	REMARKS		Ia
ORIGIN	REFERENCE	ORIGIN		REFERENCE air			

PART NO. 237E - 1034/C2 PART NO. 237E - 1035/C2 PERKIN - ELMER LIMITED



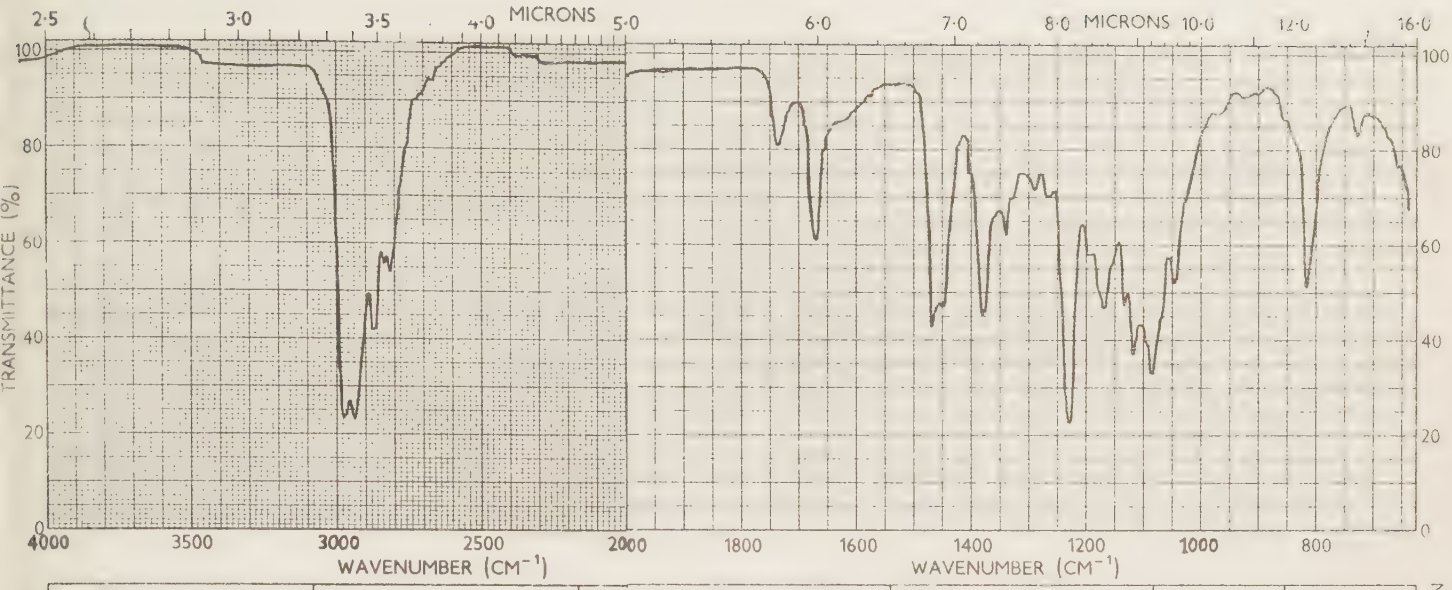
60 MHz NMR SPECTRUM NO. 4744
OPERATOR C.S. DATE 30-4-70
SAMPLE PM1



Ib

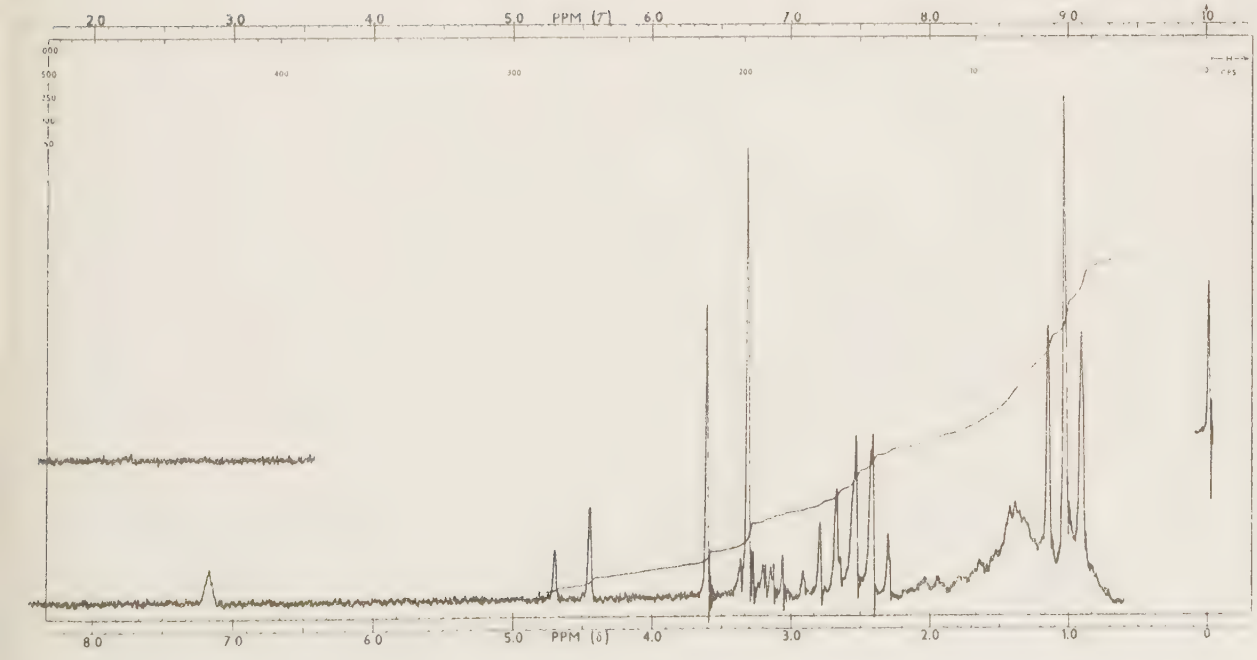
SOLVENT	$CDCl_3$	
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH	25	Hz
R.F. FIELD	0.04	mG
SWEEP TIME	560	sec
SWEEP WIDTH	500	Hz
SWEEP OFFSET	0	Hz
SPECTRUM AMP.	6.3	
INTEGRAL AMP.	16	
REMARKS		

YARIAN CHART 560-C



SAMPLE PE1 IIa	SOLVENT	SCAN SP	SAMPLE PE1 IIa	SOLVENT	SCAN SPEED F	OPERATOR MS	NO
	CONC.	SLIT		CONC.	SLIT N	DATE 10/03/71	
	CELL PATH	REMARKS		CELL PATH	REMARKS		IIa
ORIGIN	REFERENCE		ORIGIN	REFERENCE			

PART NO. 237E - 1034/C2 PART NO 237E - 1035/C1 PERKIN - ELMER LIMITED



60 MC NMR SPECTRUM NO 1677
OPERATOR: MS DATE 11/04/71
SAMPLE PE 1

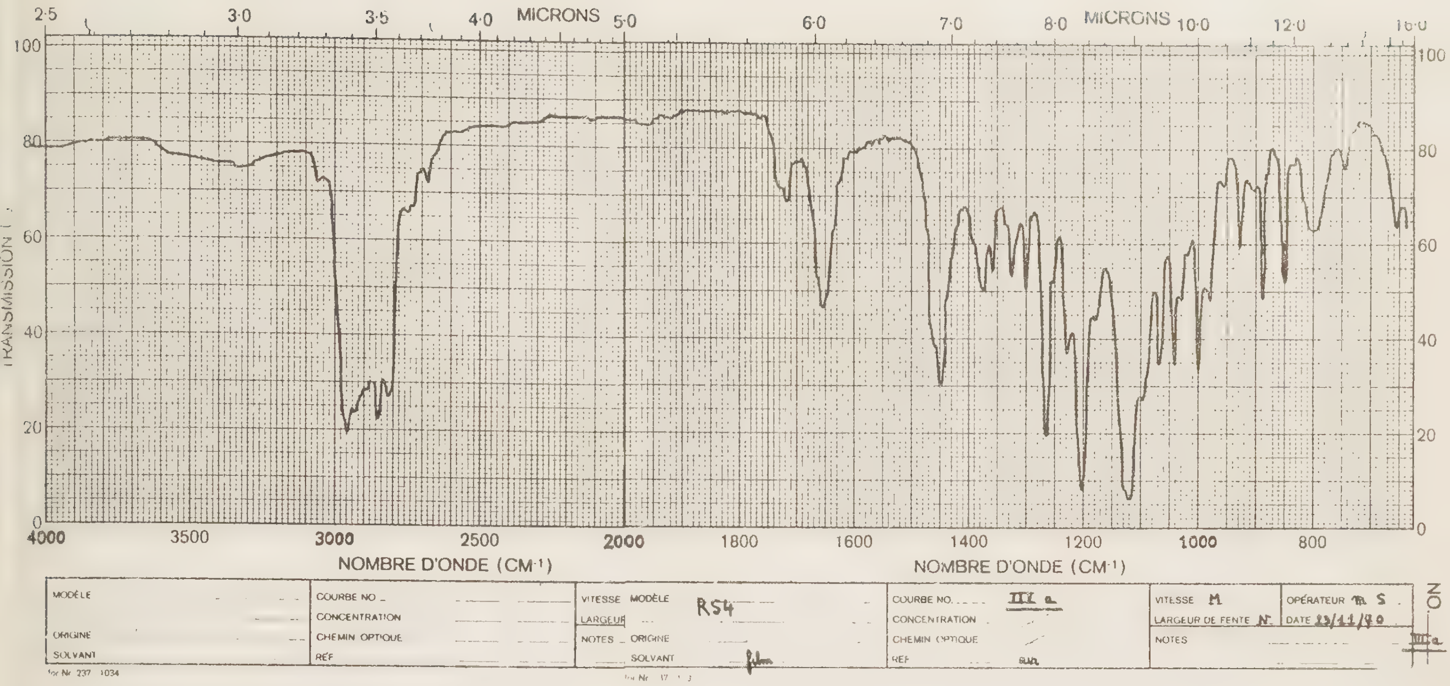
$C_5H_{11} \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$

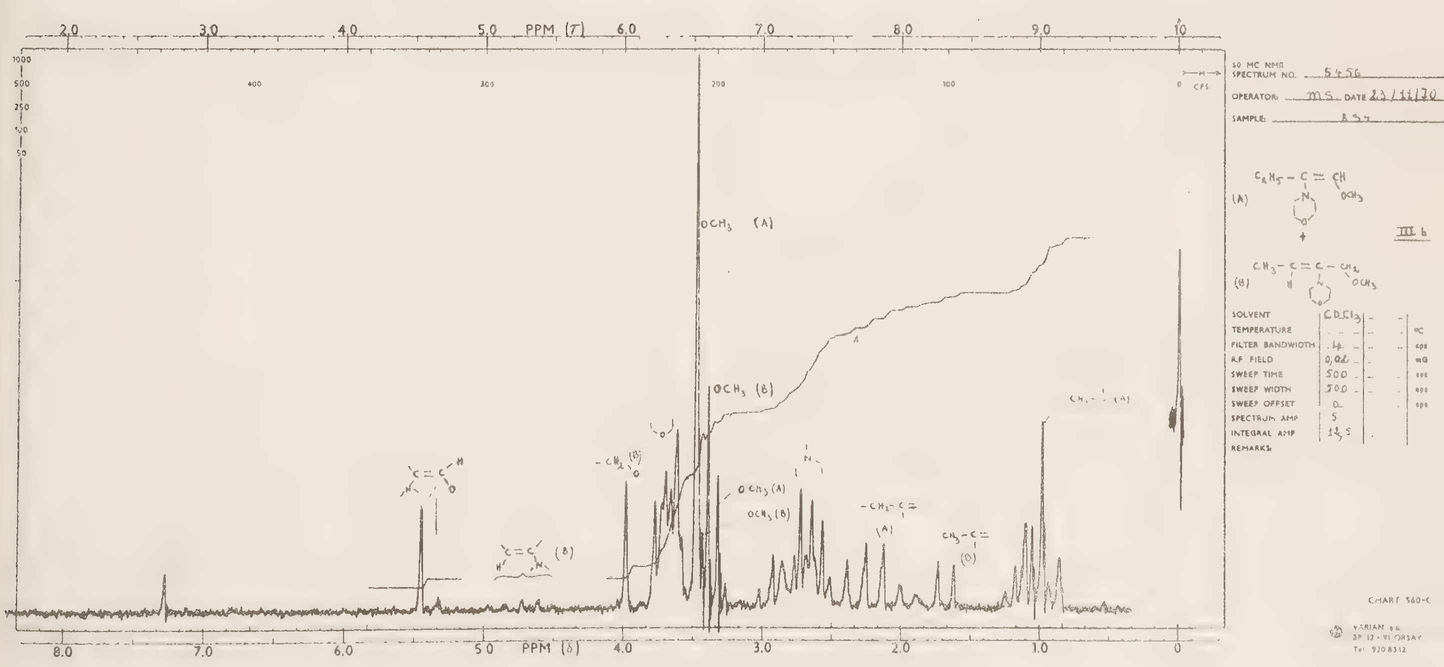
II b

SOLVENT	C_6D_6
TEMPERATURE	
FILTER BANDWIDTH	4
R.F. FIELD	0.01
SWEEP TIME	500
SWEEP WIDTH	500
SWEEP OFFSET	0
SPECTRUM AMP.	3.6
INTEGRAL AMP.	5.3
REMARKS	

100

CHART 560-C

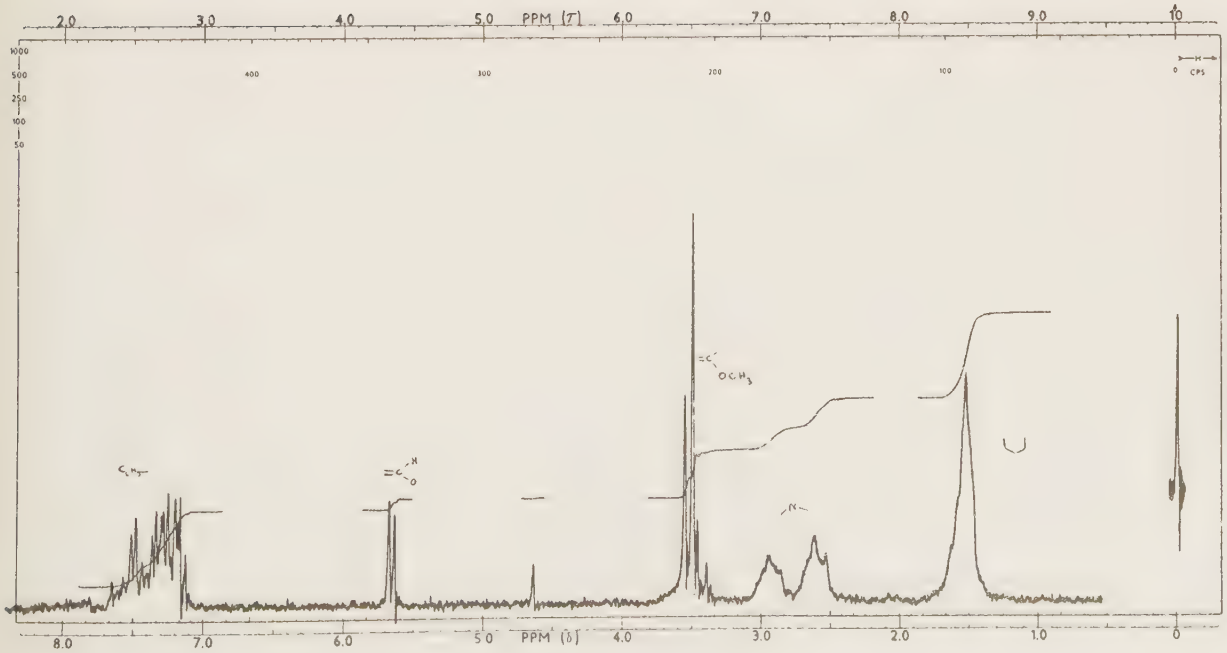

MICRONS
NOMBRE D'ONDE (CM-1)
TRANSMISSION
MODÈLE
ORIGINE
SOLVANT
COURBE NO
CONCENTRATION
CHEMIN OPTIQUE
RÉF
VITESSE MODÈLE
LARGEUR
RS4
NOTES ORIGINE
SOLVANT film
COURBE NO. III a
VITESSE M
LARGEUR DE FENTE N
OPÉRATEUR M S
DATE 23/11/70
NOTES
III a


PPM (τ)
PPM (δ)
60 MC NMR SPECTRUM NO. 5456
OPERATOR: MS DATE 23/11/70
SAMPLE: RS4
III b
OCH3 (A)
OCH3 (B)
SOLVENT CDCl3
TEMPERATURE
FILTER BANDWIDTH
RF FIELD
SWEEP TIME 500
SWEEP WIDTH 500
SWEEP OFFSET 0
SPECTRUM AMP 5
INTEGRAL AMP
REMARKS
CHART 560-C
VARIAN

MODÈLE	COURBE NO	VITESSE MODÈLE	COURBE NO IV a	VITESSE F	OPÉRATEUR MS	
	CONCENTRATION	LARGEUR RSPS	CONCENTRATION	LARGEUR DE FENTE M	DATE 23/11/70	
ORIGINE	CHEMIN OPTIQUE	NOTES ORIGINE	CHEMIN OPTIQUE	NOTES		
SOLVANT	RÉF	SOLVANT	RÉF air			

fev Nr 237 - 1034

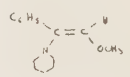
fev Nr 237 - 1035



60 MC NMR SPECTRUM NO 5461

OPERATOR MS DATE 23/11/70

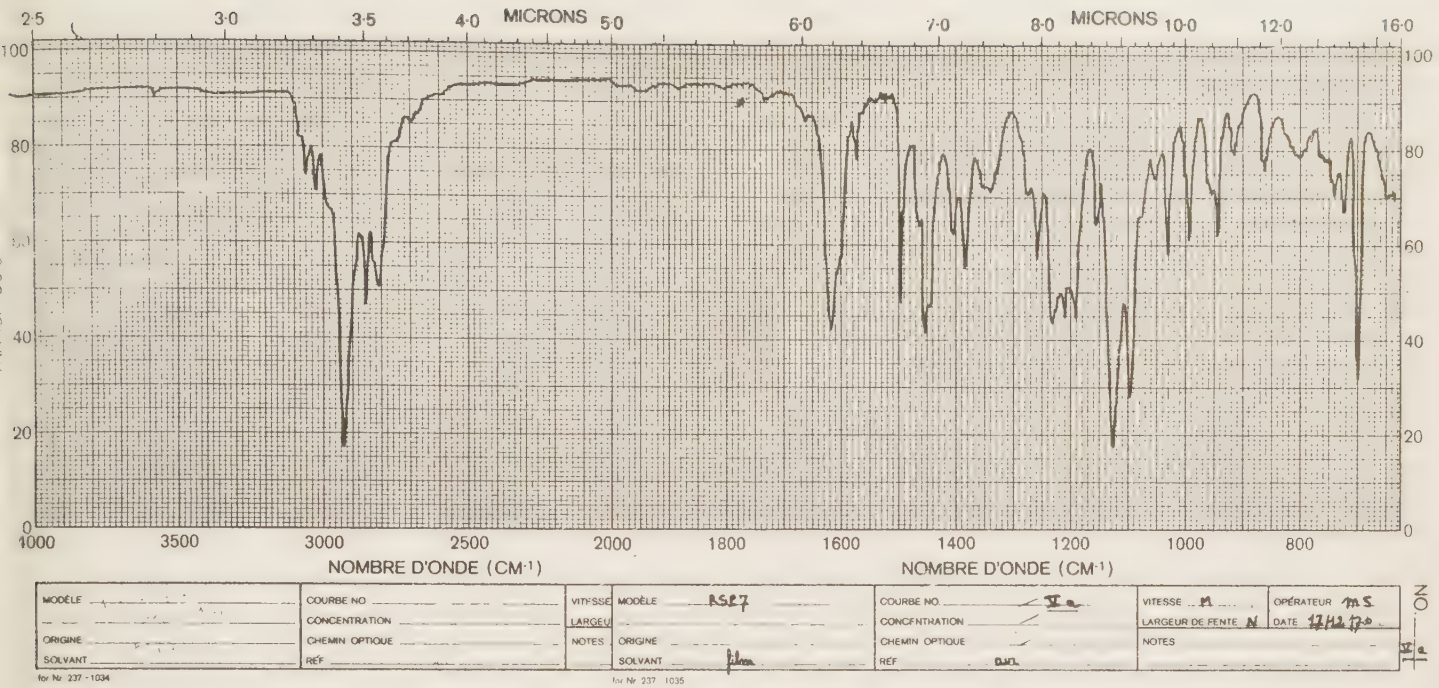
SAMPLE RSPS



SOLVENT	$CDCl_3$	
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH	4	cps
RF FIELD	0.01	mG
SWEEP TIME	500	sec
SWEEP WIDTH	500	cps
SWEEP OFFSET	0	cps
SPECTRUM AMP	3.2	
INTEGRAL AMP	1.0	
REMARKS		

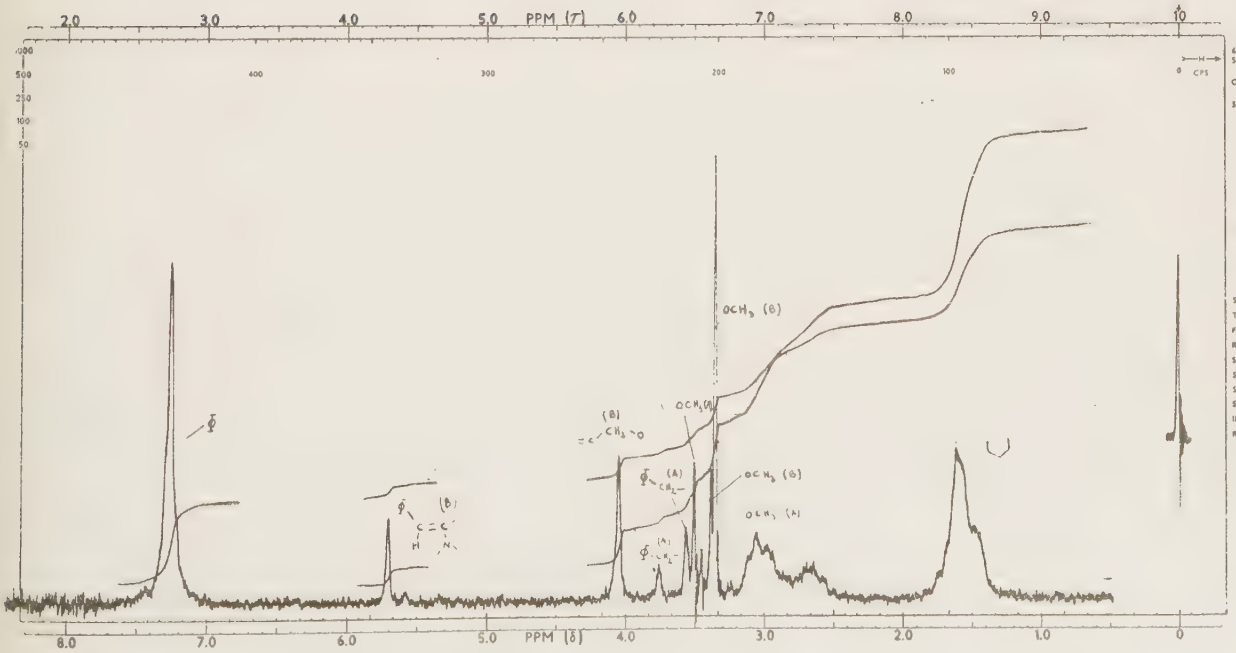
CHART 560-C

VARIAN S.A.
BP 12 - 91 ORSAY
Tel. 920 83 13

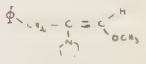


MODÈLE	COURBE NO	VITESSE	MODÈLE RSE7	COURBE NO. V a	VITESSE M	OPÉRATEUR MS	ON
	CONCENTRATION	LARGEU		CONCENTRATION	LARGEUR DE FENTE N	DATE 17/12/70	
ORIGINE	CHEMIN OPTIQUE	NOTES	ORIGINE	CHEMIN OPTIQUE	NOTES		V a
SOLVANT	RÉF		SOLVANT film	RÉF CHCl3			

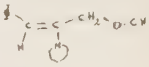
for Nr 237 - 1034 for Nr 237 1035



60 MC NMR
SPECTRUM NO. 5656
OPERATOR: MS DATE 18/12/70
SAMPLE: RSE7

(A) 

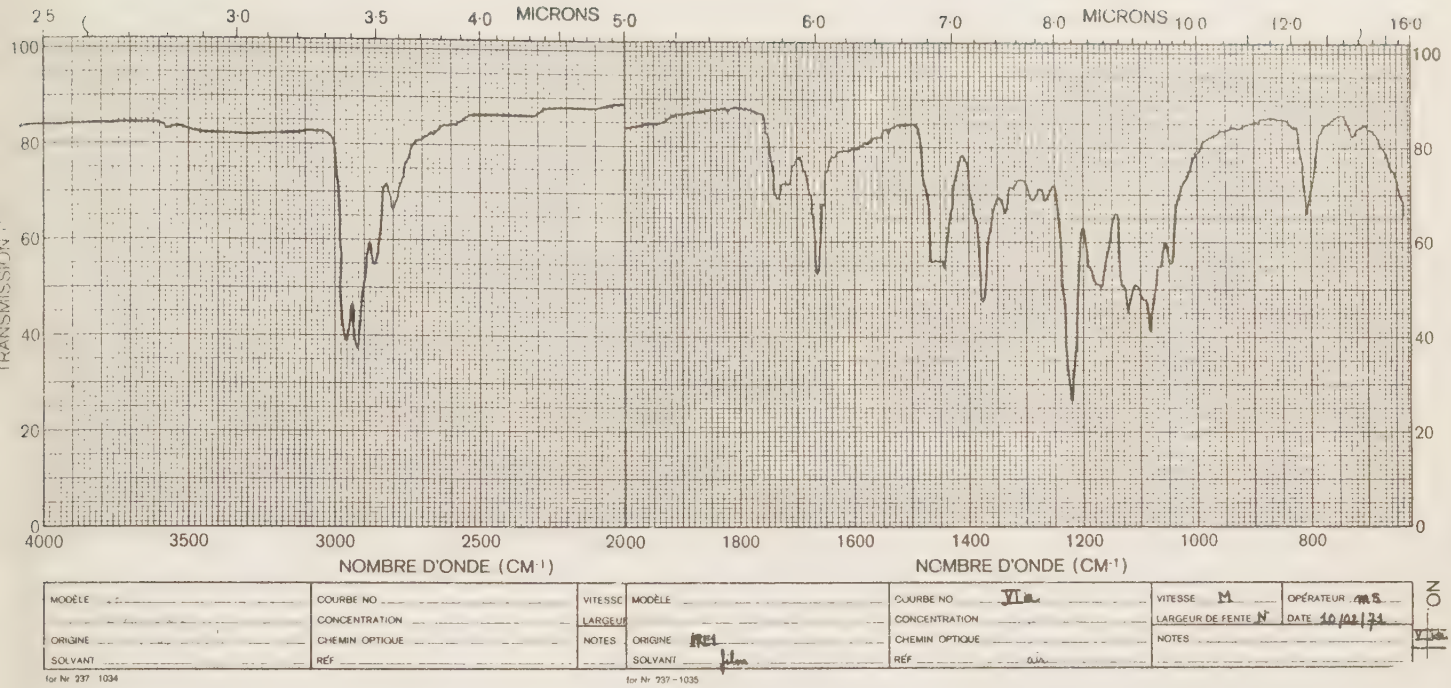
V b

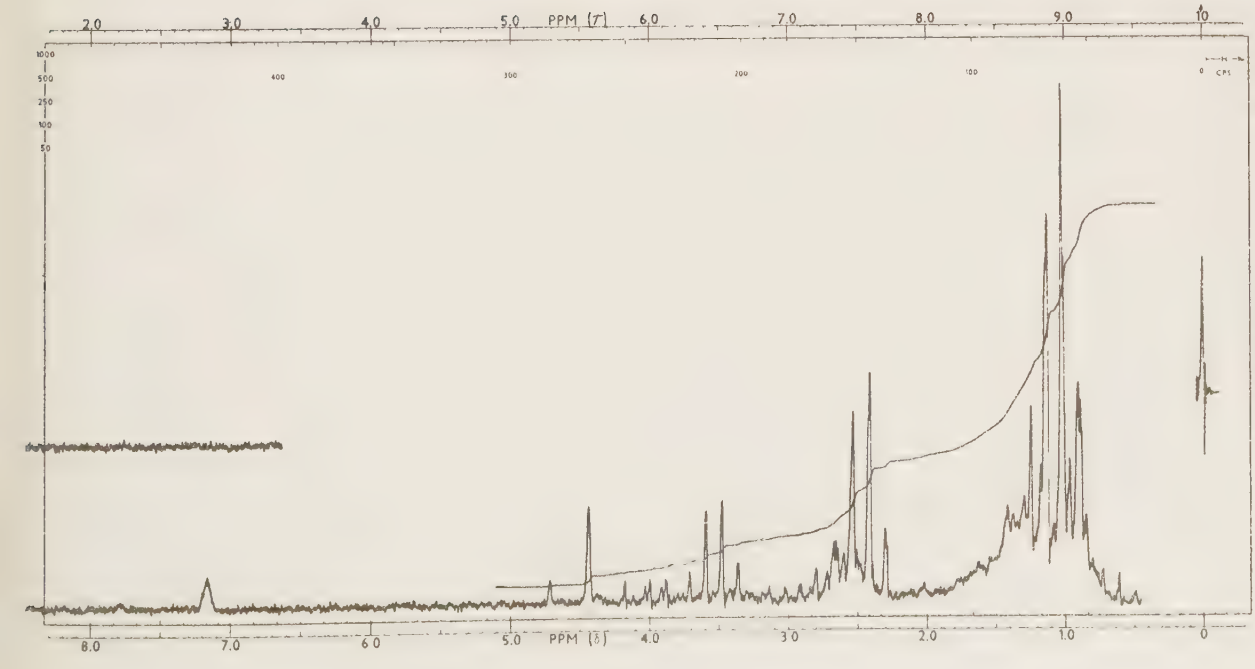
(B) 

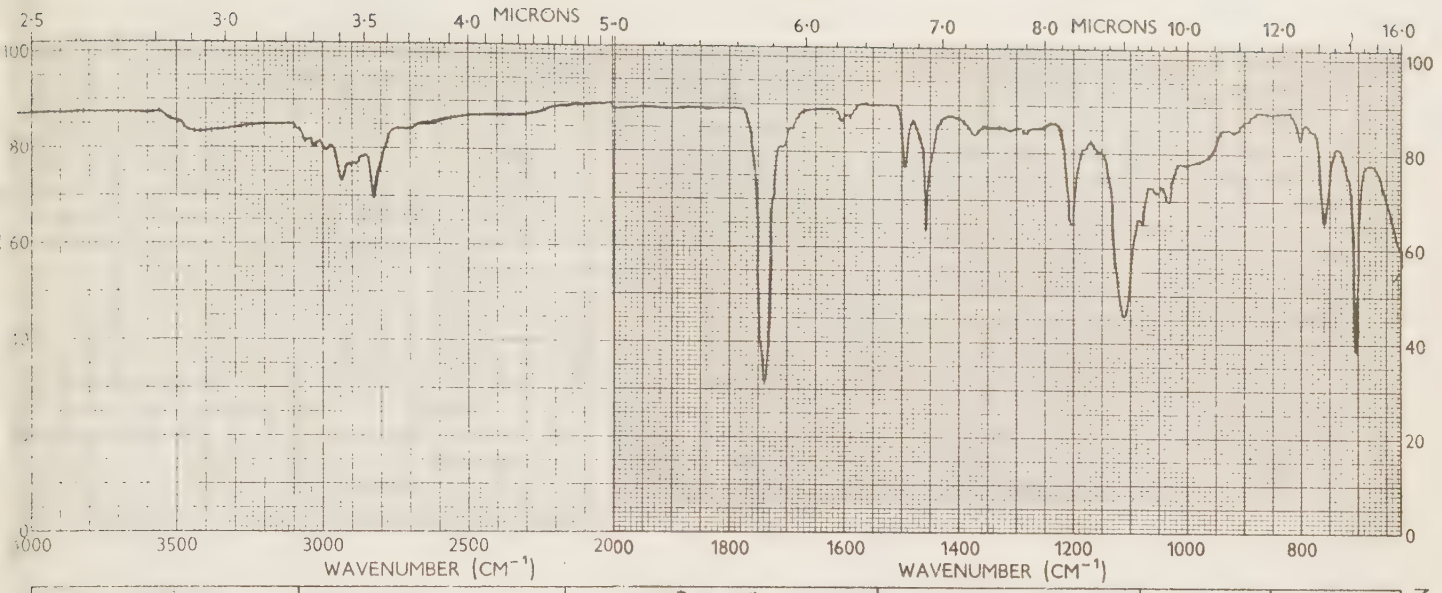
SOLVENT	CDCl3	
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH	4	cps
R.F. FIELD	402	mG
SWEEP TIME	500	sec
SWEEP WIDTH	800	cps
SWEEP OFFSET	0	cps
SPECTRUM AMP.	6,3	
INTEGRAL AMP.	8	16
REMARKS		

CHART 560-C

VARIAN S.A.
BP 12 - 91 ORSAY
Tél. 920 88 12

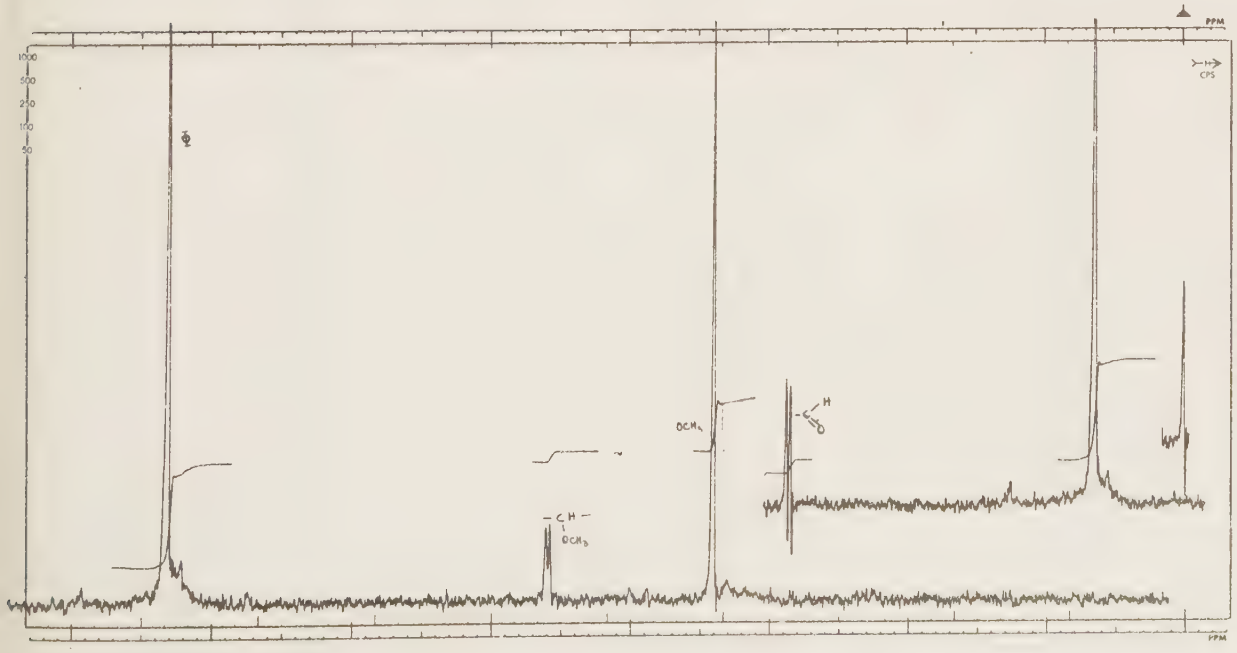

2.5
3.0
3.5
4.0
MICRONS
5.0
6.0
7.0
8.0
MICRONS
10.0
12.0
16.0
100
80
60
40
20
0
TRANSMISSION
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
NOMBRE D'ONDE (CM⁻¹)
NOMBRE D'ONDE (CM⁻¹)
MODÈLE
COURBE NO
VITESSE
CONCENTRATION
LARGEUR
ORIGINE
CHEMIN OPTIQUE
NOTES
SOLVANT
RÉF
for Nr 237 1034
MODÈLE
COURBE NO VIa
VITESSE M
OPÉRATEUR MS
CONCENTRATION
LARGEUR DE FENTE N°
DATE 10/02/71
ORIGINE REF
CHEMIN OPTIQUE
NOTES
SOLVANT film
RÉF air
for Nr 237 - 1035


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0
60 MC NMR SPECTRUM NO. 5857
OPERATOR MS DATE 10/02/71
SAMPLE REF 1
VI b
SOLVENT C6D6
TEMPERATURE
FILTER BANDWIDTH 4
R.F. FIELD 401
SWEEP TIME 500
SWEEP WIDTH 500
SWEEP OFFSET 0 100
SPECTRUM AMP 3.2
INTEGRAL AMP. 8
REMARKS:
CHART 560-C
VARIAN s.a.
BP 12 - 91 ORSAY
Tél. 907 88 32



SAMPLE
SOLVENT
CONC
CELL PATH
REFERENCE
ORIGIN
SCAN SP
SLIT
REMARK
SAMPLE
ORIGIN
SOLVENT
CONC.
CELL PATH
REFERENCE
SCAN SPEED 5
SLIT N
REMARKS
OPERATOR MS
DATE 6 4/2/69
ON

PART NO 237E - 1034/C2
PART NO. 237E - 1035/C2
PERKIN - ELMER LIMITED



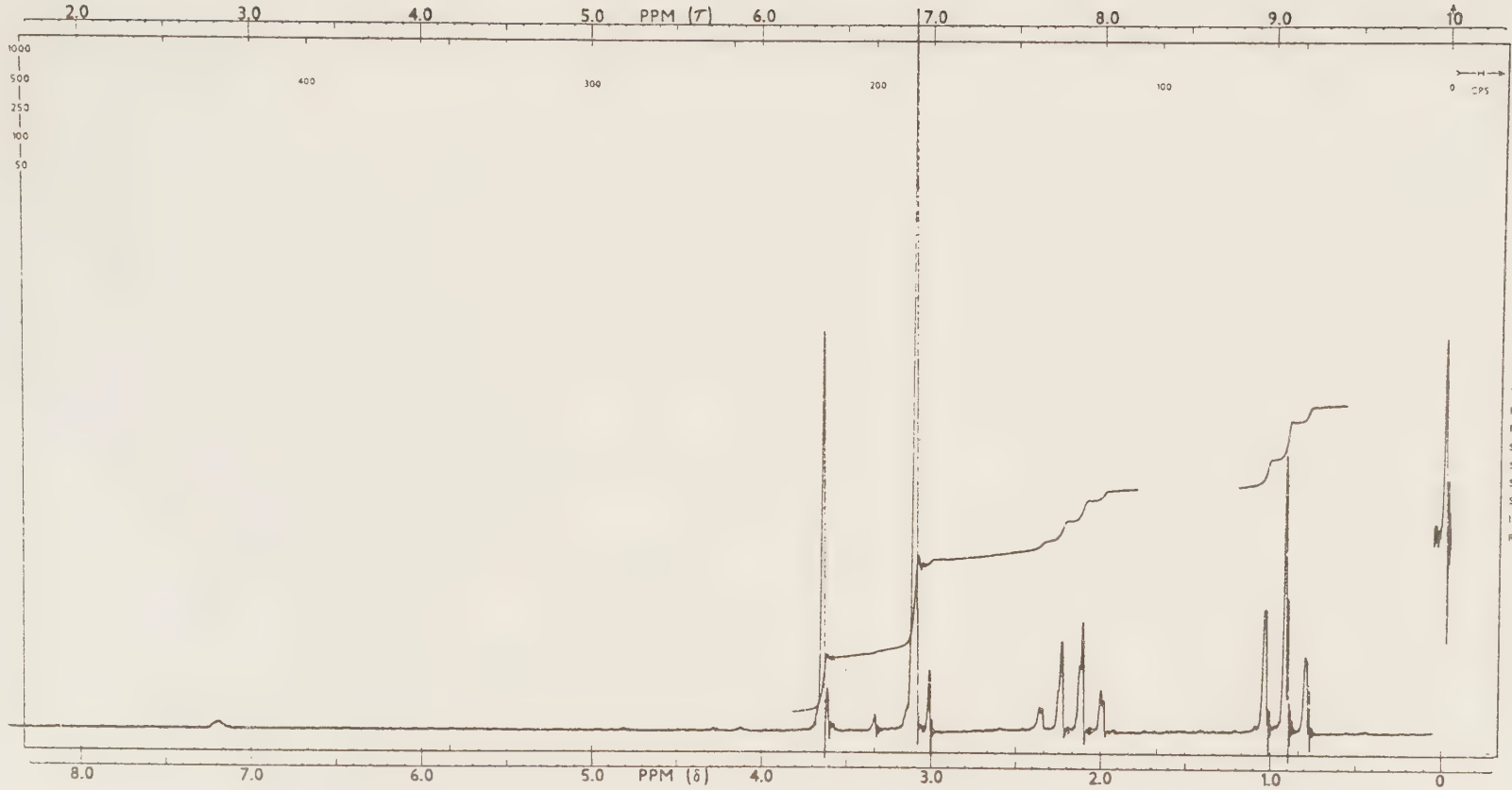
60 MC NMR SPECTRUM NO. 2453
OPERATOR: M.S. DATE 10/2/69
SAMPLE: P 42

Φ-CH-CHO
OCH₃

VII b

SOLVENT: $CDCl_3$
FILTER BANDWIDTH: 4 cps
R. F. FIELD: 0.01 mG
SWEEP TIME: 500 sec
SWEEP WIDTH: 500 cps
SWEEP OFFSET: 0 cps
SPECTRUM AMP: 4
INTEGRAL AMP: 16
REMARKS

VARIAN associates
PALO ALTO, CALIFORNIA
INSTRUMENT DIVISION
CHART 5-608



60 MC NMR SPECTRUM NO. 5668

OPERATOR: MS DATE 21/12/70

SAMPLE: R 19

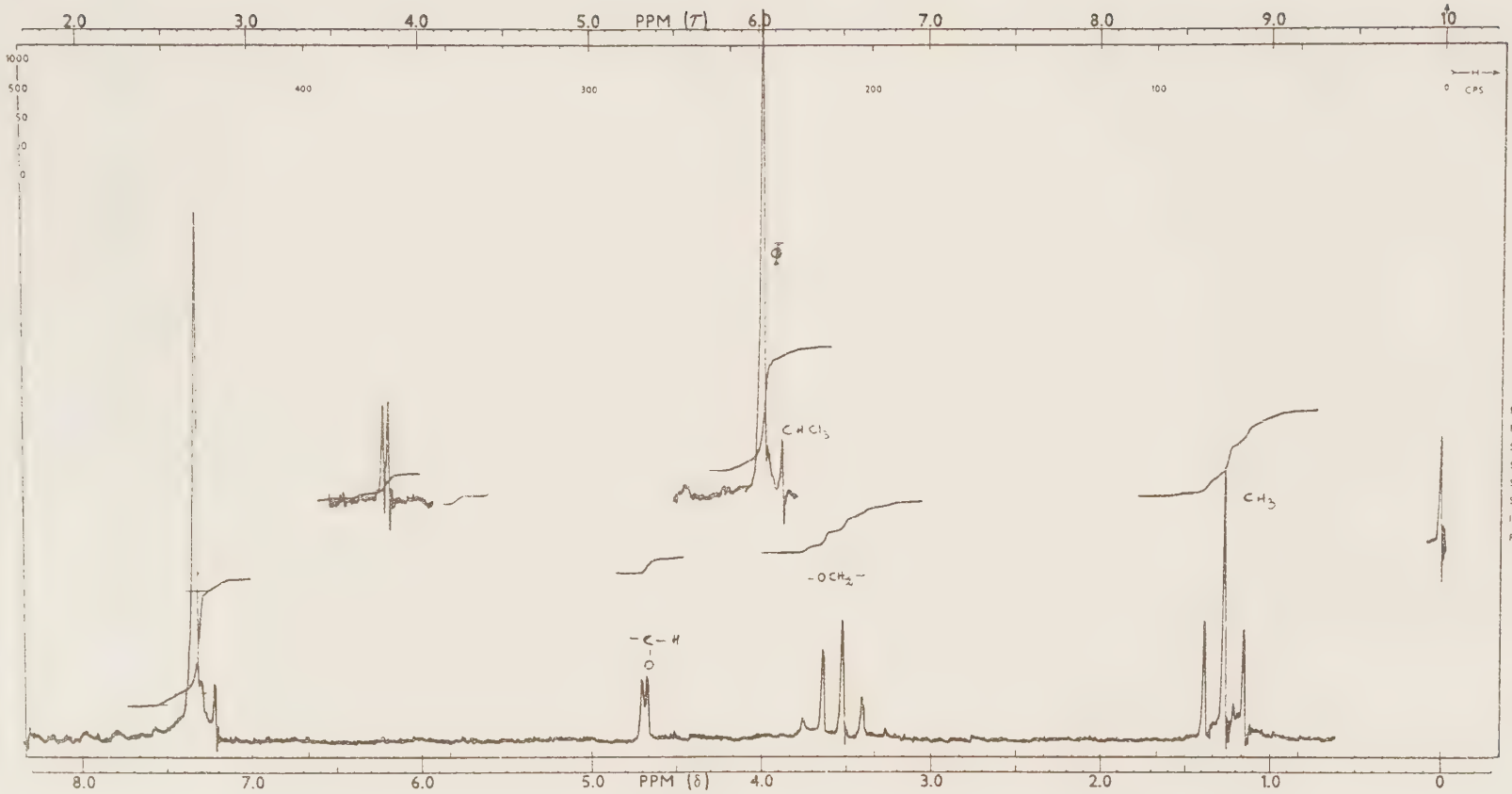
$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-OCH_3$

VIII b

SOLVENT	C_6D_6			
TEMPERATURE				°C
FILTER BANDWIDTH	4			cps
R.F. FIELD	0,01			mG
SWEEP TIME	500			sec
SWEEP WIDTH	500			cps
SWEEP OFFSET	0			cps
SPECTRUM AMP.	0,63			
INTEGRAL AMP.	20			
REMARKS:				

CHART 560-C

VARIAN



60 MC NMR SPECTRUM NO. 5011

OPERATOR: MS DATE 16/06/70

SAMPLE: PR 1C

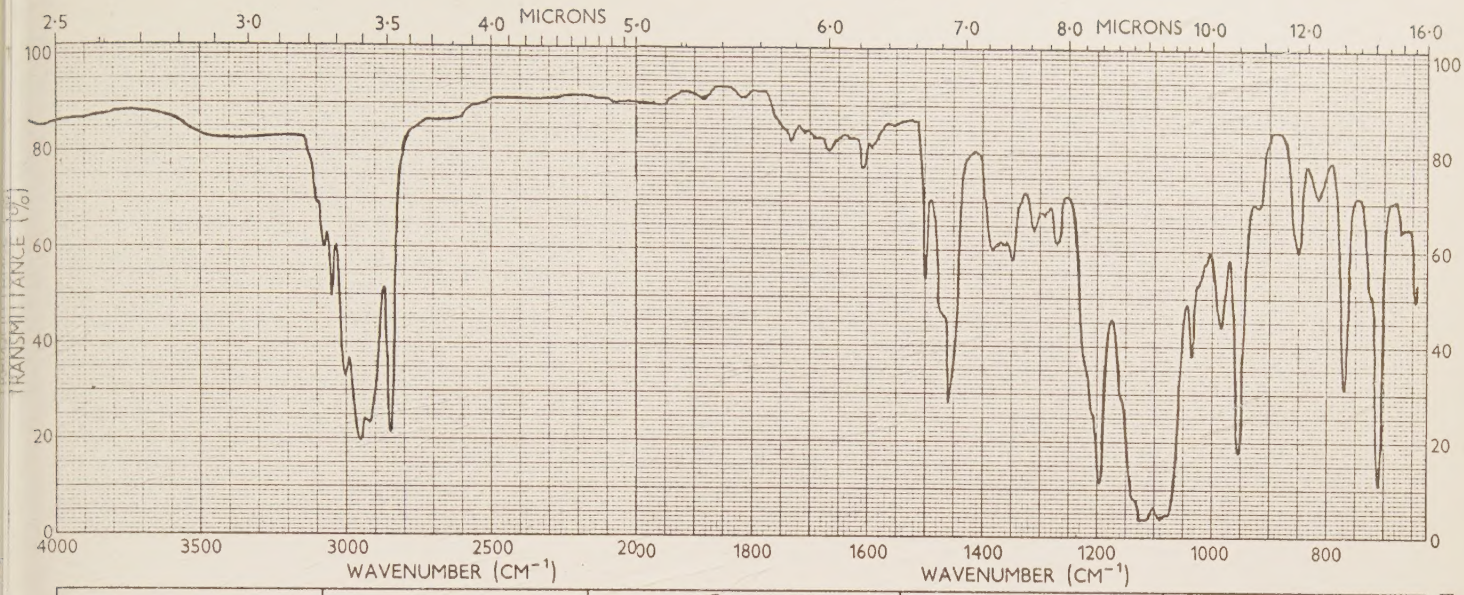
$\Phi - C_4H - CHO$
OC_2H_5

IX b

SOLVENT	$CDCl_3$	
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH	4	cps
R.F. FIELD	0,03	mG
SWEEP TIME	500	sec
SWEEP WIDTH	500	cps
SWEEP OFFSET	1300	cps
SPECTRUM AMP	10	
INTEGRAL AMP	16	
REMARKS:		

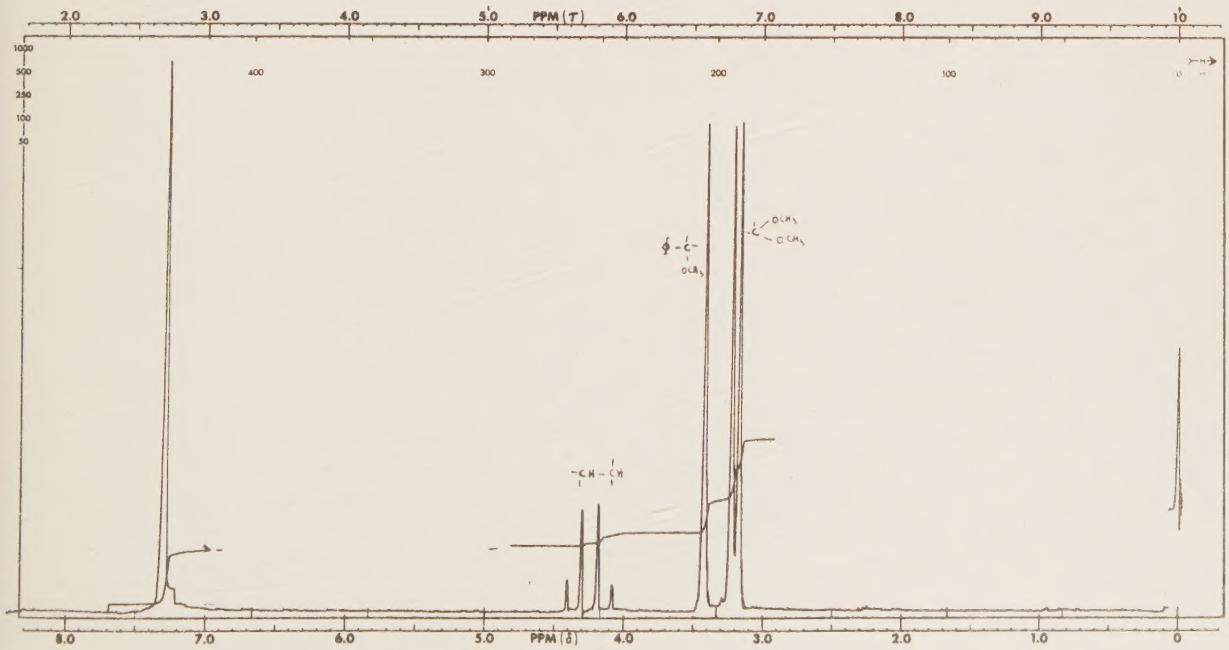
CHART 560-C

VARIAN S.A.
BP 12 - 91 ORSAY
Tél. 920.83.12



SAMPLE ORIGIN	SOLVENT CONC. CELL PATH REFERENCE	SCAN SP SAMPLE $\phi-CH-CH(OCH_3)_2$ 267 αH_3 SLIT REMARKS ORIGIN Xa	SOLVENT CONC. CELL PATH REFERENCE air	SCAN SPEED M SLIT N REMARKS	OPERATOR MS DATE 14/02/69

PART NO. 237E - 1034/C2 PART NO. 237E - 1035/C2 PERKIN - ELMER LIMITED



60 MHz NMR SPECTRUM NO. 4097
OPERATOR: MS DATE 17/04/70
SAMPLE: L67

$\phi-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)_2$

IIb

SOLVENT	CCl_4	
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH	4	Hz
R.F. FIELD	0.25	mG
SWEEP TIME	500	sec
SWEEP WIDTH	500	Hz
SWEEP OFFSET	0	Hz
SPECTRUM AMP.	89	
INTEGRAL AMP.		
REMARKS:		

VARIAN associates CHART 560-C